

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Валиуллин Андрей Илдарович

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В
БЫСТРОЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ
СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ni-Al

Специальность 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов и
сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН
Сагарадзе Виктор Владимирович

Екатеринбург - 2017

Содержание	стр.
Введение.....	5
Глава 1 Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе Ni-Al с термоупругим мартенситным превращением.....	12
1.1 Мартенситное превращение в сплавах Ni-Al.....	12
1.2 Образование сверхструктур типа A_5B_3 и A_2B	14
1.2.1 Особенности образования сверхструктуры A_5B_3 в двойных сплавах Ni-Al.....	14
1.2.2 Особенности образования сверхструктуры A_2B в двойных сплавах Ni-Al.....	21
1.2.3 Влияние дополнительного легирования на атомное упорядочение в β - сплавах Ni-Al.....	25
1.3 Высокотемпературные сплавы с эффектом памяти формы на основе Ni-Al.....	27
1.4 Хрупкость сплавов Ni-Al.....	31
1.5 Сплавы с магнитно-управляемым эффектом памяти формы как перспективный класс новых функциональных материалов.....	32
1.5.1 Сплавы Гейслера Ni_2MnGa	33
1.5.1.1 Структурное проявление и модели магнитного ЭПФ.....	38
1.5.1.2 Магнитоиндуцированный ЭПФ.....	41
1.5.2 Ферромагнитные мартенситосодержащие β - и $(\beta+\gamma)$ -сплавы системы Co-Ni-Al.....	42
1.6 Постановка задачи исследования.....	50
Глава 2 Материалы и методы проведения экспериментов.....	52
2.1 Материалы, их получение и обработка.....	52
2.1.1 Материалы.....	52
2.1.2 Получение образцов. Термообработка сплавов.....	54
2.2 Методы проведения экспериментов.....	55
2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия.....	55
2.2.2 Оптическая металлография.....	56

2.2.3 Рентгеноструктурный анализ.....	56
2.2.4 Измерение микротвердости.....	56
2.2.5 Метод резистометрии.....	56
2.2.5.1 Методика анализа политермических зависимостей относительного электросопротивления.....	59
2.2.5.2 Методика анализа изотермических зависимостей относительного электросопротивления.....	61
2.2.5.3 Методика построения диаграмм изотермического распада.....	63
2.2.6 Методика расчета степени восстановления формы.....	64
2.2.7 Магнитные измерения.....	67
2.2.7.1 Намагниченность. Определение точки Кюри.....	67
2.2.7.2 Измерение дилатации под действием внешнего магнитного поля..	70
Глава 3 Исследование превращений в сплавах Ni-Al и Ni-Al-X (X=Co, Si, Cr). Изучение ЭПФ.....	72
3.1 Структура и фазовый состав в сплавах.....	72
3.1.1 Рентгеноструктурное исследование в исходном БЗР состоянии.....	79
3.1.2 Резистометрические и электронно-микроскопические исследования...	86
3.1.2.1 БЗР сплав Ni _{62,5} Al _{37,5}	89
3.1.2.2 БЗР сплав Ni ₆₄ Al ₃₆	91
3.1.2.3 БЗР сплав Ni ₆₅ Al ₃₅	96
3.1.2.4 БЗР сплав Ni ₆₆ Al ₃₄	104
3.1.2.5 БЗР сплав Ni ₅₆ Al ₃₄ Co ₁₀	108
3.1.2.6 БЗР сплав Ni ₆₄ Al ₃₄ Si ₂	116
3.1.2.7 БЗР сплав Ni ₆₄ Al ₃₂ Cr ₄	122
3.2 Эффект памяти формы в сплавах на основе Ni-Al.....	126
3.2.1 Пластичность и величина ЭПФ в крупнозернистом состоянии.....	127
3.2.2 Пластичность и величина ЭПФ в мелкозернистом состоянии.....	128
3.2.3 Количественные характеристики ЭПФ в мелкозернистом состоянии..	131
3.3 Сравнение данных измерения электросопротивления у сплава Ni ₆₅ Al ₃₅ в крупнозернистом и мелкозернистом состояниях.....	136

3.4 Обсуждение литературных данных по легированию мартенситных сплавов на основе Ni-Al.....	139
3.5 Заключение.....	142
Глава 4 Построение диаграмм распада $L1_0$ - мартенсита и ревертированного В2-аустенита пересыщенного для БЗР сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$	145
4.1 Изотермический распад БЗР сплавов.....	145
4.1.1 Изотермический распад БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$	146
4.1.2 Изотермический распад БЗР сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$	157
4.1.3 Обсуждение результатов.....	162
4.2 Влияние длительного низкотемпературного старения в БЗР сплавах $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ на обратимость мартенситного превращения	166
4.3 Заключение.....	169
Глава 5 Исследование структуры и магнитных свойств сплавов Co-Ni-Al с ферромагнитным термоупругим мартенситом.....	171
5.1 Подбор химического состава сплавов системы Co-Ni-Al с ферромагнитным термоупругим мартенситным превращением.....	172
5.1.1 Исследование первой серии сплавов - $Co_{37}Ni_{34}Al_{29}$ (№ 1), $Co_{38}Ni_{33}Al_{29}$ (№2), $Co_{39}Ni_{32}Al_{29}$ (№3), $Co_{38}Ni_{34}Al_{28}$ (№4) и $Co_{38}Ni_{32}Al_{30}$ (№5).....	172
5.1.2 Исследование второй серии сплавов - $Co_{38}Ni_{34}Al_{28}$ (№ 4'), $Co_{37}Ni_{35}Al_{28}$ (№7), $Co_{38}Ni_{35}Al_{27}$ (№8), $Co_{37}Ni_{36}Al_{27}$ (№9) и $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$ (№10).....	184
5.2 Проверка наличия ЭПФ у БЗР сплава $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$	193
5.3 Изучение дилатации сплава $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$ (№10) в магнитном поле.....	196
5.4 Заключение.....	200
Основные выводы.....	201
Список сокращений и условных обозначений	202
Приложение 1.....	204
Благодарности.....	205
Список литературы.....	206

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Создание новых интеллектуальных материалов, способных реагировать на внешние воздействия изменением своих функциональных характеристик, является одной из важных задач современного материаловедения. Устройства на основе интеллектуальных материалов имеют ряд преимуществ по сравнению с обычными устройствами: они эффективнее и имеют меньшие эксплуатационные затраты.

Одними из широко известных интеллектуальных материалов являются сплавы, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ). Сплавы систем Ni-Ti, Cu-Zn-Al и Cu-Al-Ni нашли широкое применение в разных областях от медицины до машиностроения. Они применяются в деталях, работающих при температурах от -200 до +120°C. Сплавы из никелида титана имеют лучшую биосовместимость к живому организму, степень восстановления формы и коррозионную стойкость по сравнению с медными сплавами. Однако есть задачи, в которых необходимо применять сплавы с ЭПФ при более высоких температурах 250-400°C. Это решается путем дополнительного легирования никелида титана дорогостоящими компонентами Au, Pd и Pt, что ведет к существенному возрастанию стоимости конечной продукции. Очевидно, что создание более дешевых материалов, которые обладают необходимыми функциональными свойствами, является актуальной задачей современного материаловедения.

Термоупругие мартенситные превращения (ТМП) в сплавах Ni-Al были обнаружены в середине прошлого столетия. Температура мартенситного превращения (МП) в этих сплавах варьируется в широких пределах от -180 до +500°C за счет изменения концентрации никеля. Сплавы обладают высокой жаростойкостью, и это дает возможность получать на их основе материалы, обладающие высокотемпературным эффектом памяти формы (ВТЭПФ). К тому же, в их состав не входят дорогие легирующие элементы, что может дать им

конкурентное преимущество по сравнению со сплавами систем Ti-Ni -Au, Ti-Ni -Pd и Ti-Ni -Pt.

Сдерживающим фактором в создании материалов на основе Ni-Al с ВТЭПФ является их низкая пластичность в крупнозернистом (КЗ) состоянии. Кроме того, образование фаз со сверхструктурами типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) и A_2B (Ni_2Al) приводит к стабилизации β -матрицы по отношению к прямому или обратному мартенситному превращению, что затрудняет проявление ВТЭПФ. Охрупчивание этих сплавов возможно уменьшить тремя основными путями: измельчением зерна; легированием третьим элементом; введением пластичной γ -фазы в однофазные β -сплавы.

Замещение половины содержания никеля кобальтом в мартенситных сплавах Ni-Al переводит их из парамагнитного в ферромагнитное состояние с сохранением эффекта термоупругости. Сплавы Co-Ni-Al рассматриваются в качестве возможного аналога сплава Ni_2MnGa , который под действием внешнего магнитного поля значительно изменяет свою форму за счет переориентации двойников в мартенсите (при этом обратимая деформация монокристаллов может достигает 6%). Однако исследователи не исключают возможность получения такого эффекта и на поликристаллических образцах. Полагают, что для этого необходимо создать текстурированное состояние.

Представляемая диссертация посвящена изучению возможности создания мелкозернистого (МЗ) состояния, анализу влияния измельчения зерна и дополнительного легирования на структурно-фазовые превращения и характеристики эффекта памяти формы в сплавах на основе Ni-Al.

Цель работы и задачи исследования

Цель работы - изучить влияние легирования и измельчения зерна до мелкозернистого состояния на структурные и фазовые превращения в сплавах на основе моноалюминида никеля и связанные с ними эффекты памяти формы. В качестве метода получения образцов выбран способ спиннингования расплава на вращающийся стальной барабан.

В связи с поставленной в работе целью создания перспективных более

пластичных сплавов на Ni-Al основе с ВТЭПФ предполагалось решить **следующие задачи:**

1. Получить в мелкозернистом состоянии методом быстрой кристаллизации из расплава сплавы на основе Ni-Al и Ni-Al-X (где X= Co, Cr, Si), и исследовать мартенситные превращения в этих сплавах. Определить влияние легирования на распад в мелкозернистых сплавах с образованием упорядоченных фаз типа A_2B (Ni_2Al) и A_5B_3 (Ni_5Al_3), а также на обратимость и критические температуры термоупругого мартенситного превращения;
2. Построить диаграммы распада $L1_0$ - мартенсита и $B2$ - ревертированного аустенита в быстрозакристаллизованных из расплава (БЗР) сплавах $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$;
3. Выяснить основные принципы создания перспективных функциональных мелкозернистых БЗР сплавов системы Ni-Al с малым гистерезисом мартенситных превращений и высокотемпературным эффектом памяти формы;
4. Синтезировать ферромагнитные БЗР сплавы Co-Ni-Al, испытывающие обратное мартенситное превращение при температуре выше $0^\circ C$, и изучить структурные и фазовые превращения в мелкозернистом состоянии. Определить величину дилатации ферромагнитных образцов в магнитном поле.

Научная новизна работы

- Систематически исследованы и получены методом быстрой закалки из расплава мелкозернистые сплавы на основе систем Ni-Al, Ni-Al-X (X= Co, Cr, Si) и Co-Ni-Al с термоупругим мартенситным превращением;
- Определены температурно-временные интервалы распада мелкозернистых БЗР сплавов на основе Ni-Al в мартенситном и аустенитном состояниях. Построены диаграммы начала распада $L1_0$ – мартенсита и ревертированного $B2$ – аустенита мелкозернистых БЗР сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ (ат. %), что позволило обосновано выбрать режимы стабилизирующего отжига сплавов с новыми функциональными свойствами;

- Показано, что легирование кобальтом Ni-Al существенно снижает степень распада как мартенсита, так и аустенита с образованием фазы типа A_5V_3 (Ni_5Al_3), а также приводит к полному подавлению распада аустенита с образованием метастабильной фазы типа A_2V (Ni_2Al);
- Обнаружено, что в МЗ состоянии ленты толщиной ~ 30 мкм БЗР сплавов $Ni_{64}Al_{36}$, $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{64}Al_{32}Cr_4$ (ат. %) обладают более высокой пластичностью $\sim(2 - 4)\%$ по сравнению с обычным КЗ состоянием (фольга толщиной ~ 70 мкм, изготовленная из литого КЗ образца, разрушается по границам зерен при деформации, равной $\sim 0,5\%$). Одной из причин повышенной пластичности может быть на 3 порядка меньший размер зерна БЗР сплавов, что обеспечивает, в частности, меньшую приграничную концентрацию примесей.

Практическая и научная значимость работы

Показано, что измельчение зерна до МЗ состояния привело к увеличению пластичности в БЗР сплавах $Ni_{65}Al_{34}$, $Ni_{64}Al_{36}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$. Предложены и экспериментально обоснованы перспективные пути стабилизации обратимого высокотемпературного ТМП в β -сплавах на основе Ni-Al. Получен патент Российской Федерации на способ термической обработки №2296178 (от 20 сентября 2005г).

Результаты диссертационной работы используются в Институте новых материалов и технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в рамках теоретической подготовки аспирантов по специальности 05.16.01. – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» и 05.16.09. – «Материаловедение (машиностроение)» [приложение 1]. Эти материалы нашли реализацию при чтении лекционных курсов и проведении семинарских занятий для бакалавров и магистров по дисциплинам «Теория и технология термической и химико-термической обработки материалов», «Материаловедение», «Физические основы прочности и разрушения», «Наноматериалы и нанотехнология», «Современные материалы и методы их получения» по направлениям подготовки 150100 – «Материаловедение и технология новых материалов» и 150400 – «Металлургия».

Методология и методы исследования

Исследование выполнено на быстрозакристаллизованных МЗ сплавах на основе системы Ni-Al, что позволило, в сравнении с КЗ состоянием, проанализировать фазовые превращения, структуру и свойства целого ряда сплавов, в том числе с эффектом памяти формы. Основными методами исследования выбраны металлография, электронная микроскопия, резистометрия, рентгенография и магнитные измерения. С помощью выше перечисленных методов оценена обратимость мартенситных превращений в парамагнитных и ферромагнитных сплавах, построены диаграммы распада различных фаз, определены повышенные характеристики пластичности и величины эффекта памяти формы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Составы и структура быстрозакристаллизованных из расплава сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы на основе Ni-Al, легированных Co, Cr и Si;
2. Принципы создания перспективных функциональных БЗР сплавов системы Ni-Al с высокотемпературным эффектом памяти формы, включающие: легирование третьим элементом, например, кобальтом; ускоренный нагрев мартенсита в аустенитную область для предотвращения распада мартенсита; кратковременный стабилизирующий отжиг в низкотемпературной аустенитной области;
3. Построение диаграмм распада $L1_0$ мартенсита и ревертированного аустенита (B2) для быстрозакристаллизованных из расплава сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$;
4. Составы ферромагнитных быстрозакристаллизованных из расплава сплавов Co-Ni-Al с температурой мартенситного превращения выше $0^{\circ}C$.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается воспроизводимостью результатов на большом числе сплавов и их согласием с

известными в литературе данными, полученными другими методами; использованием современных методов исследования структуры и фазового состава, включая просвечивающую электронную микроскопию, оптическую микроскопию, рентгеноструктурный анализ, измерение микротвердости, а также резистометрические и магнитные исследования.

Личный вклад автора

Вошедшие в работу результаты были получены автором под научным руководством член-корр. РАН Сагарадзе В.В., а также совместно с соавторами Косицыным С.В., Катаевой Н.В., Завалишиным В.А., Поповым А.Г., Ворониным В.И. и Косицыной И.И. Автором проведен углубленный анализ существующей проблемы. Им лично была сконструирована и собрана лабораторная установка по измерению электросопротивления, проведены измерения электросопротивления, выполнена расшифровка и анализ данных просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, измерена величина эффекта памяти формы и пластичность. Автор совместно с руководителем и соавторами принимал непосредственное участие в постановке задач, обсуждении полученных результатов, а также написании статей и тезисов докладов. Результаты исследований неоднократно докладывались лично автором на российских и международных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты, приведенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на Междисциплинарном международном симпозиуме “Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах - ОМА” (г.Сочи, 2003, 2004, 2005); Международной конференции по мартенситным превращениям ISOMAT’05 (Китай, г.Шанхай, 2005); 7-ом Европейском симпозиуме по мартенситным превращениям и сплавам с памятью формы – ESOMAT-2006 (Германия, г.Бохум, 2006); XVII, XVIII Уральской школе металловедов-термистов (г.Киров, 2004; г.Тольяти, 2006); 54-ой Международной конф. «Актуальные проблемы прочности» (г. Екатеринбург 2013), Научно-практической конференции материаловедческих обществ России “Создание

материалов с заданными свойствами: методология и моделирование” (г.Ершово, 2004); Научной сессии Института физики металлов УрО РАН по итогам 2005 г.; Международном семинаре “Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов ДСМСМС” (г.Екатеринбург, 2002, 2005, 2014); III, IV, VII Молодежных семинарах по проблемам физики конденсированного состояния вещества (г.Среднеуральск, 2002, 2003, 2006), Уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых УГТУ-УПИ (г.Екатеринбург, 2001, 2002, 2003, 2004).

Публикации

По материалам диссертации имеется 15 публикаций в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 1 патент РФ, отражающих основное содержание работы, и 1 акт внедрения об использовании результатов настоящей диссертационной работы.

Соответствие паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует пункту п. 2. «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях» и п. 9. «Разработка новых принципов создания сплавов, обладающих заданным комплексом свойств, в том числе для работы в экстремальных условиях» паспорта специальности 05.16.01. - металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основные выводы, списка сокращений и условных обозначений, 1 приложение, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 215 страниц, включая 115 рисунков, 25 таблиц, 11 формул, 1 акт внедрения и список цитируемой литературы из 128 наименований.

Глава 1

Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе Ni-Al с термоупругим мартенситным превращением

1.1 Мартенситное превращение в сплавах NiAl

В двойных β -сплавах Ni-Al с упорядоченной решеткой по типу B2 (рис.1.1) возможно термоупругое мартенситное превращение [1-20].

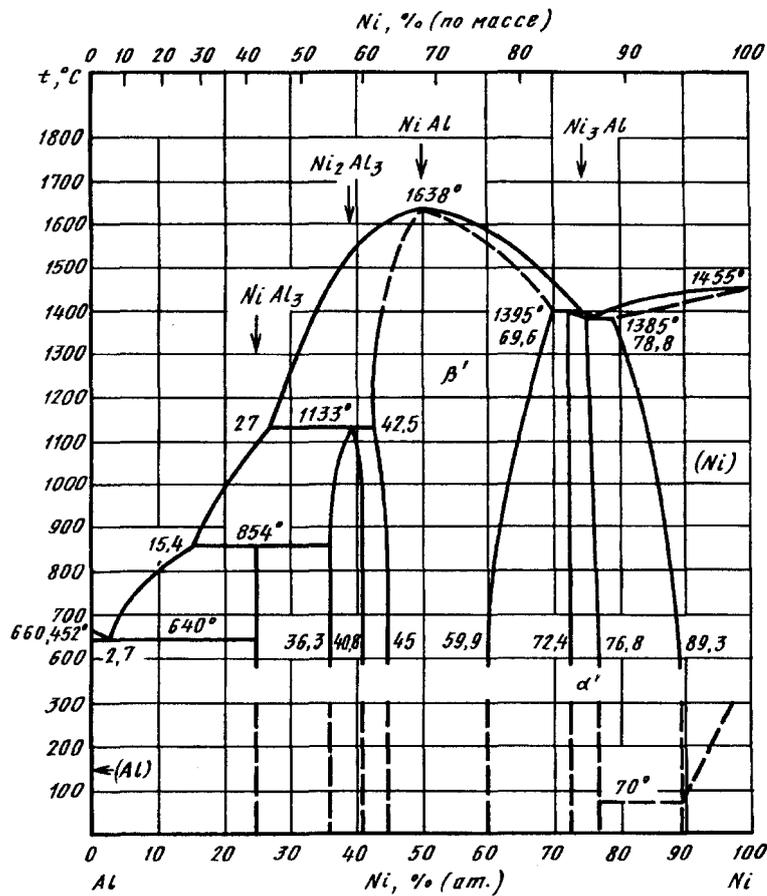


Рисунок 1.1. Фазовая диаграмма системы Ni – Al [21].

В сплавах Ni-Al с содержанием никеля от 61 до 63 ат. % образуется длиннопериодный мартенсит с решеткой 14M (7R) [13, 16, 20], а в сплавах, содержащих от 63 до 67 ат. % Ni образуется мартенсит типа L1₀ (3R) с ГЦК решеткой [1-13]. Ориентационная связь между B2 и L1₀ (3R) решетками показана на рис. 1.2.

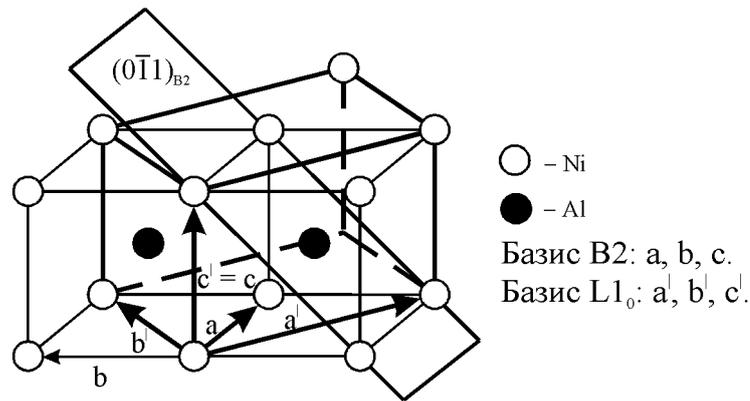


Рисунок 1.2. Ориентационная связь между B2 и L1₀ решетками.

В 1951 году Гусева Л.Н. и Макаров Е.С. после закалки β -сплава Ni-Al впервые обнаружили образование тетрагональной структуры с помощью рентгена [1]. Позднее [2], в оптическом микроскопе была выявлена пластинчатая структура мартенсита.

Количество никеля сильно влияет на температуры мартенситного превращения (МП) в сплавах Ni-Al. Так, увеличение содержания на 1 ат. % Ni ведет к возрастанию температуры начала прямого мартенситного превращения M_s (M_H) на 100°C [7]. Авторы [22] выполнили анализ литературных данных о мартенситных превращениях в сплавах Ni-Al. Обнаружено, что температура начала мартенситного превращения M_H (M_s) для сплавов близкого состава может отличаться до 120° (рис. 1.3) [22]. Этот разброс, как считают авторы [22], возможен из-за различий в методах измерения и точности приготовления состава сплава.

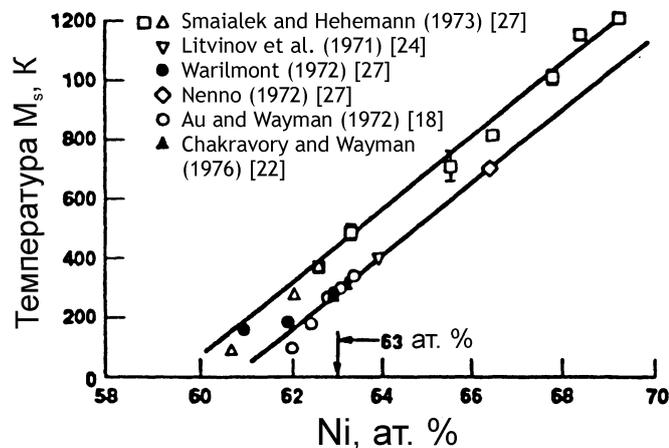


Рисунок 1.3. Зависимость температуры начала мартенситного превращения от содержания никеля в сплавах Ni-Al [22].

Обратимость мартенситного превращения в сплавах Ni-Al была обнаружена Литвиновым В.С. с соавторами [4] и Enami [5] в 1971 г., годом позже в своей работе это показал Wayman [7].

1.2 Образование сверхструктурных фаз типа A_5B_3 и A_2B в сплавах Ni-Al

В мартенситных сплавах Ni-Al было обнаружено появление сверхструктурных фаз типа A_2B (Ni_2Al) и A_5B_3 (Ni_5Al_3) [19, 22, 23-39]. Сверхструктурные фазы A_2B и A_5B_3 образуются в той же области, где происходят мартенситные превращения $B2 \rightarrow L1_0$ и $B2 \rightarrow 14M$ [22], поэтому естественно ожидать, что выделение этих сверхструктур может оказать влияние как на мартенситное превращение, так и на свойства β -сплавов испытывающих мартенситное превращение [40].

1.2.1 Особенности образования сверхструктурной фазы типа A_5B_3 в двойных сплавах Ni-Al

Впервые упорядочение по типу A_5B_3 (Ni_5Al_3) было обнаружено Литвиновым В.С. и Архангельской А.А. в 1977 г. [25], а годом позже, Enami и Nenno [26].

Появление сверхструктурной фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) было обнаружено в однофазных крупнозернистых сплавах с 64 ат. % Ni-Al [25] и 63,8Ni-1Co-Al ат. % [26] с помощью электронно-микроскопического исследования $L1_0$ -мартенсита. На электронограммах были обнаружены сверхструктурные рефлексы с кратными $\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{4}$ значениям структурных рефлексов в индексах $L1_0$ -решетки, не разрешенные для $L1_0$. Enami и Nenno предложили [26] рассматривать A_5B_3 (Ni_5Al_3) как

упорядоченную орторомбическую элементарную ячейку типа Pt_5Ga_3 с пространственной группой D_{2h}^{19} (Cmmm) (см. рис.1.4). Khadkikar с соавторами определили параметры решетки для A_5B_3 в сплаве $Ni_{63,07}Al_{36,93}$ (отжиг $550^\circ C$, 720 ч.): $a = 0,7526$ нм, $b = 0,3764$ нм и $c = 0,6609$ нм [22].

Литвинов и Архангельская предложили другой вариант элементарной ячейки сверхструктуры типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) (см. рис. 1.5а) [19, 25, 27], которая образуется при равномерном чередовании по направлениям $\langle 100 \rangle_\beta$ элементарных ячеек сверхструктур A_5B_3 (рис. 1.5б) и $A_{21}B_{11}$. Сверхструктура $A_{21}B_{11}$ появляется при упорядоченном размещении одного атома никеля в элементарной ячейке A_5B_3 .

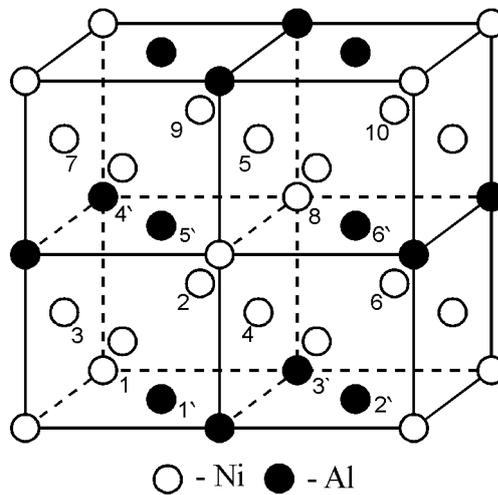


Рисунок 1.4. Модель элементарной ячейки типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) предложенная Enami [26].

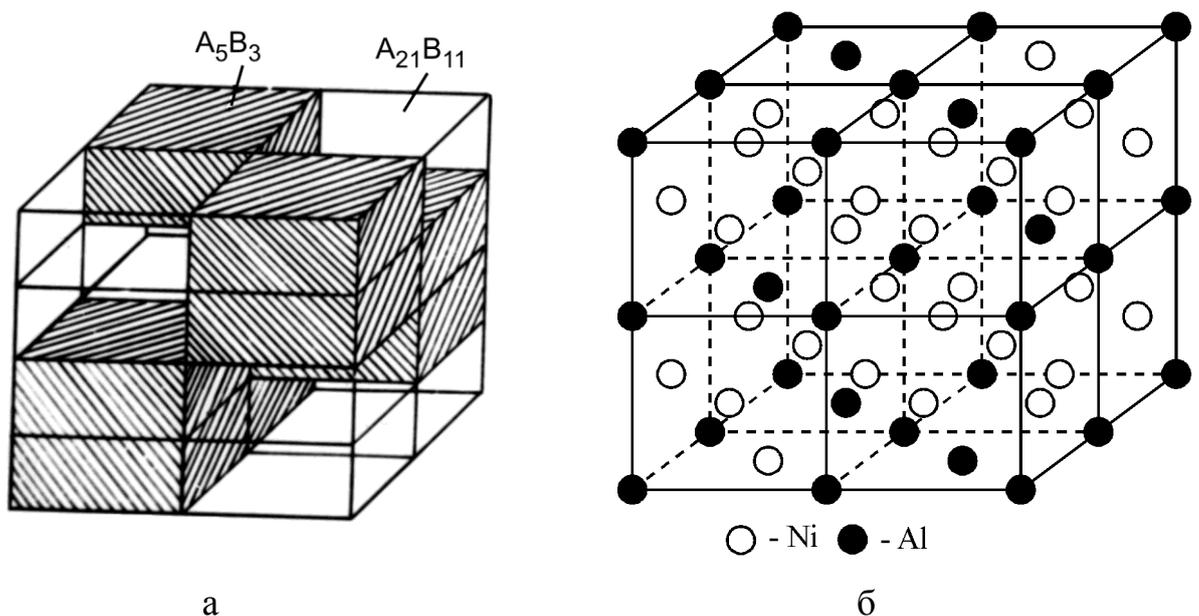


Рисунок 1.5. Модель элементарной ячейки типа A_5B_3 предложенная Архангельской и

Литвиновым [19, 25, 27]: а - элементарная ячейка типа A_5B_3 ; б - элементарная ячейка A_5B_3 .

Предложенные модели элементарных ячеек типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) Литвиновым В. С. и Архангельской А. А. [19, 25, 27] и Enami [26] несколько различаются (рис. 1.4 и 1.5а). В последующие годы, образование фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) более подробно было изучено в работах других авторов с помощью рентгеноструктурного анализа [22, 39] и электронной микроскопии высокого разрешения [36, 37]. В этих работах модель решетки фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3), предложенная Enami, полностью описывала экспериментальные данные, в отличие от модели Литвинова и Архангельской. Поэтому в литературе было отдано предпочтение модели Enami.

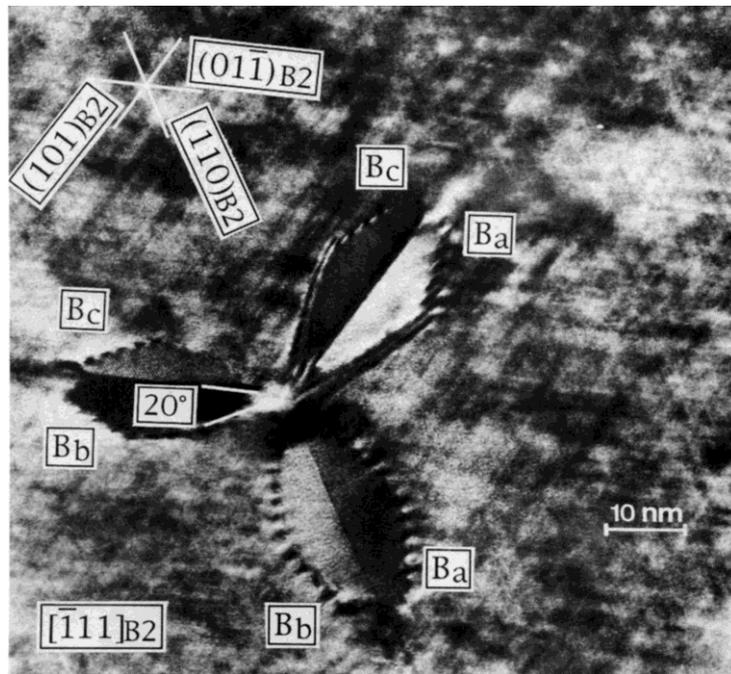


Рисунок 1.6. Частица типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) в виде трех лучевой звезды внутри матрицы B2 [36]. Ось зоны изображения $[\bar{1}11]_{B2}$.

Применение электронной микроскопии высокого разрешения позволило Schryvers D. с соавторами [36, 37] изучить зарождение и рост фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3). В своих работах они изучали сплав $Ni_{63}Al_{37}$ ат.% предварительно закалённый от $1200^\circ C$, а затем отожжённый при $550^\circ C$ от 10 минут до 1 недели с закалкой в воду. Они показали, что фаза типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) зарождается в

аустенитной матрице с решеткой B_2 в виде трёх вершинной звезды (в поперечном сечении) (см. рис.1.6, рис.1.7). Размер “лепестка” достигал $\sim (10 - 30)$ нм. Каждый лепесток представляет из себя две двойникованные области. Всего имеется 6 типов ориентировок относительно решетки B_2 , причем плоскости сопряжения этих участков очень слабо (не более, чем на 3°) отклоняются от плоскостей типа $\{110\}_{B_2}$. При дальнейшем отжиге происходит рост одного из лепестков этой звезды и формируется пластина-диск с тонкопластинчатой микродоменной структурой (см. рис.1.8). И после отжига 168 часов формируются крупные дискообразные частицы фазы типа A_5B_3 , внешне похожие на мартенситные иглы $L1_0$.

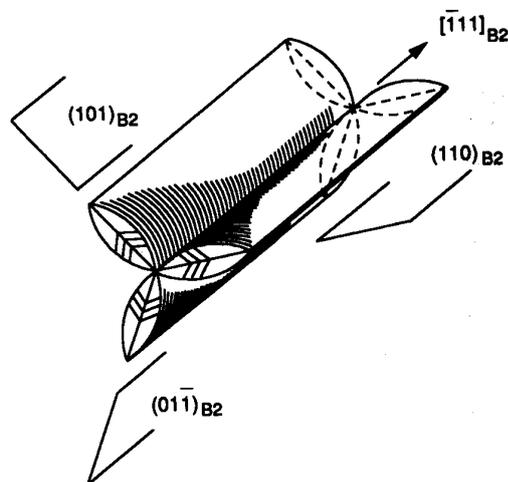


Рисунок 1.7. Схема трехмерной морфологии звездообразных выделений [36]. Центральная линия вдоль направления $\langle 111 \rangle_{B_2}$.

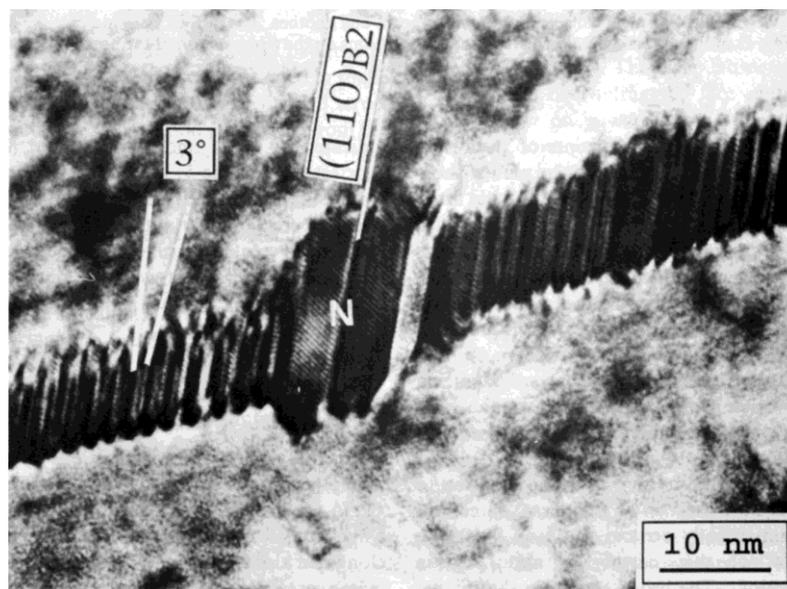


Рисунок 1.8. Двойникованная пластина $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ [36].

Для $L1_0$ мартенсита в Ni-Al двойникование происходит по плоскостям плотно упаковки $\{111\}$, берущих начало от плоскостей $\{110\}_{B2}$. Для A_5B_3 (Ni_5Al_3) ожидаемые плоскости двойникования, таким образом, относятся к семейству $\{212\}_{Ni_5Al_3}$ [36, 37].

На рис 1.9 показан переход от B2 к A_5B_3 (Ni_5Al_3) [36]. Упорядочение по типу A_5B_3 (Ni_5Al_3) сопровождается образованием элементарной ячейки ромбической симметрии. При этом удлиняется одна B2 кубическая ось (c – ось Ni_5Al_3) и равномерно сжимаются оставшиеся 2 оси куба в B2 (механизм обратной деформации Бейна) [36]. В результате a - и b - оси ГЦТ решетки изменяются вдоль направлений $[110]_{B2}$ и $[1\bar{1}0]_{B2}$. Таким образом для каждой данной удлиненной c -оси существует 2 способа выбора длинной оси a Ni_5Al_3 .

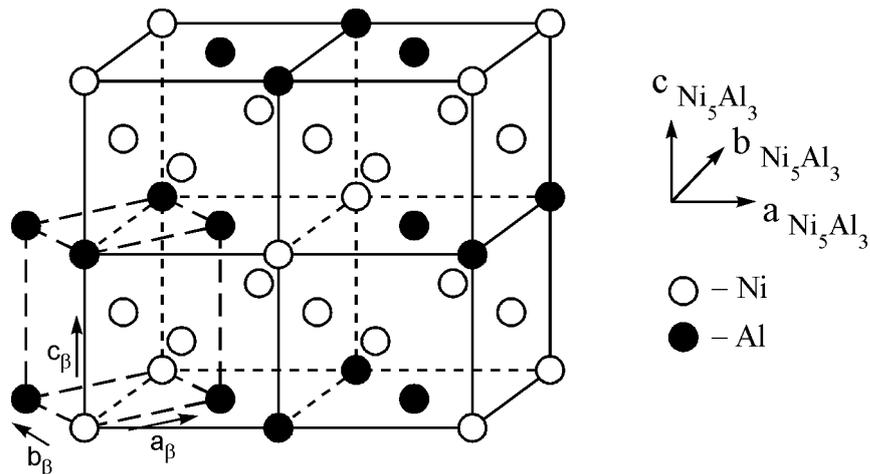


Рисунок 1.9. Переход $B2 \rightarrow A_5B_3$ (Ni_5Al_3) [36].

Опираясь на собственные работы и данные известные из литературы, группа авторов оценила область существования фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) (рис. 1.10a) [30]. По данным просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, область существования A_5B_3 соответствует интервалу от 63 до 70 ат. % Ni на диаграмме Ni-Al, и ограничена температурой 700°C . Позднее в 1993 г. Khadkikar [22], проанализировав литературные данные за последние годы, уточнил фазовую диаграмму (см. рис. 1.10б, где пунктиром показана область существования A_5B_3 предложенная авторами [30], штрих-пунктиром – Khadkikar [22]). Концентрационный интервал существования фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) сужается (показано стрелкой), при этом левый край кривой

находится немного правее стехиометрии Ni_5Al_3 (62,5:37,5). Более поздний вариант фазовой диаграммы существования дан в работе [39] (см. рис. 1.11). Таким образом фаза типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) существует в широком концентрационном интервале.

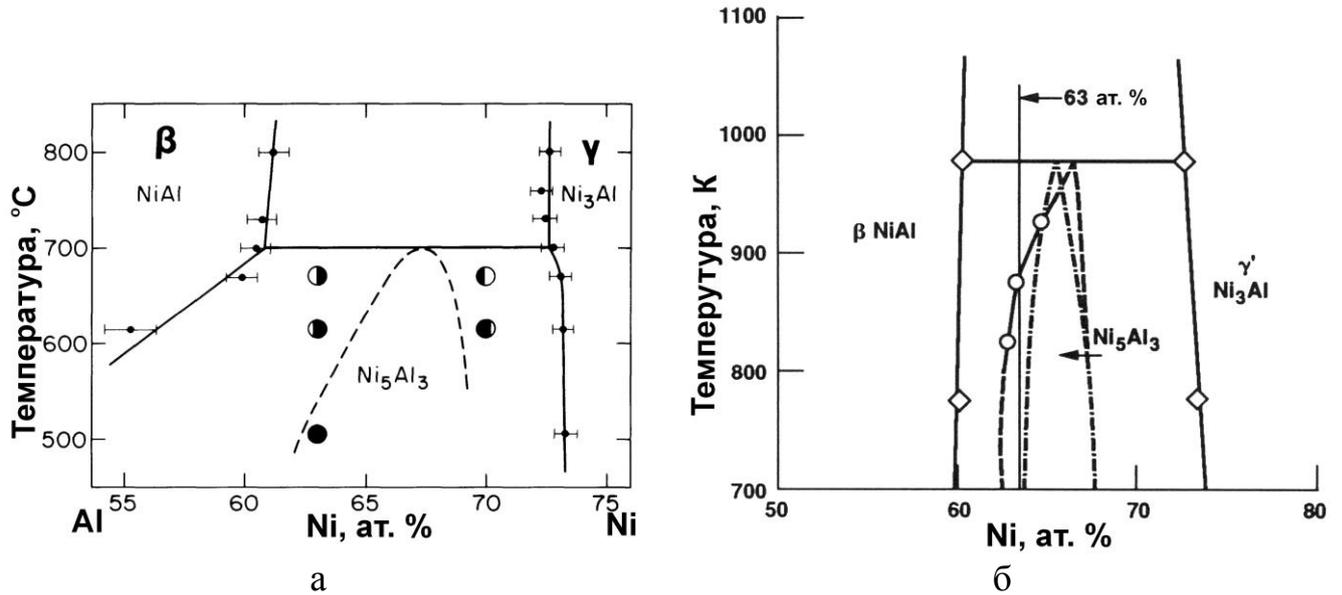


Рисунок 1.10. Участок диаграммы Ni-Al в области существования фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3): а - предложенная Robertson [30]; б - предложенная Khadkikar [22].

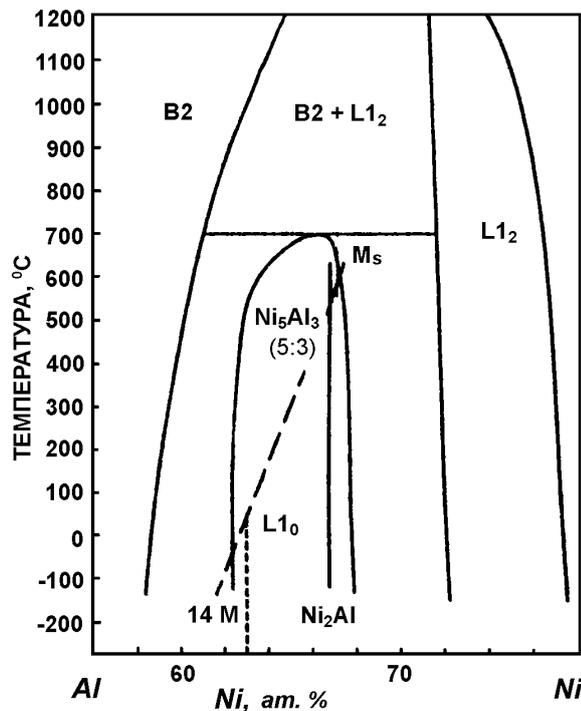


Рисунок 1.11. Более поздняя диаграмма системы Ni-Al, Ni область существования фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) [39].

Авторы [39] на основе своих экспериментов и анализа литературных данных предложили два разных механизма образования сверхструктурной фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$. “Быстрое” упорядочение $L1_0 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3)$ происходит по гомогенному механизму (“ближняя” диффузия без перестройки мартенситной решетки) в быстро закаленных образцах при кратковременных низкотемпературных отжигах (200-300°C). “Медленное” упорядочение $B2 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3)$ идет по гетерогенному механизму зарождения и роста (“дальняя” диффузия с полной перестройкой решетки и образованием межфазных границ) – в предварительно состаренных и выдержанных при 500-700°C (в β - области) образцах. Этот процесс идет намного медленнее, чем упорядочение в мартенсите, и для получения заметного количества частиц типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ - требуется выдержка при 500-600°C в течение десятков и сотен часов.

Особенность кинетики превращения $L1_0 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3)$ в двойном сплаве Ni-Al исследована в работе Веймана [31] с помощью метода электросопротивления. Обнаружено, что кинетика формирования A_5B_3 зависит от температуры. Это говорит о том, что процесс превращения $L1_0 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3)$ контролируется диффузией. Так, образцы сплава 60Ni-15Fe-25Al ат. % после закалки от 1300°C на мартенсит отжигали в течении разного времени при 200 и 300 °C, затем измерили их электросопротивление, результаты представлены графически на рис. 1.12. Видно, что при температуре отжига 300°C превращение полностью происходит за 16,5 мин., а при 200°C - за 20 дней. Зависимость кинетики формирования A_5B_3 от температуры, так же наблюдается с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии [41].

В другой работе [22] была исследована кинетика превращения $B2 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3)$. На рис. 1.13 показана зависимость количества фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ от времени старения при температуре 550°C в сплаве $Ni_{63}Al_{37}$ (количество фазы пропорционально площади рентгеновского пика $(111)_{Ni_5Al_3}$). При температуре отжиге 550°C количество фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ - достигает 20 % за 55 часов, 40 % - за 220 часов и 100 % - за 720 часов. Так же наблюдается

зависимость тетрагональности решетки фазы A_5B_3 (Ni_5Al_3) от температуры отжига: $c/a = 0,878$ ($550^\circ C$); $0,882$ ($600^\circ C$); $0,889$ ($650^\circ C$). Причем тетрагональность меньше, чем у $L1_0$ мартенсита схожего состава ($c/a \cong 0,854$ [39]). При увеличении содержания Ni степень тетрагональности A_5B_3 [39], так же как $L1_0$ мартенсита [9, 10], уменьшается (см. табл. 1.1 отжиг при $500^\circ C$).

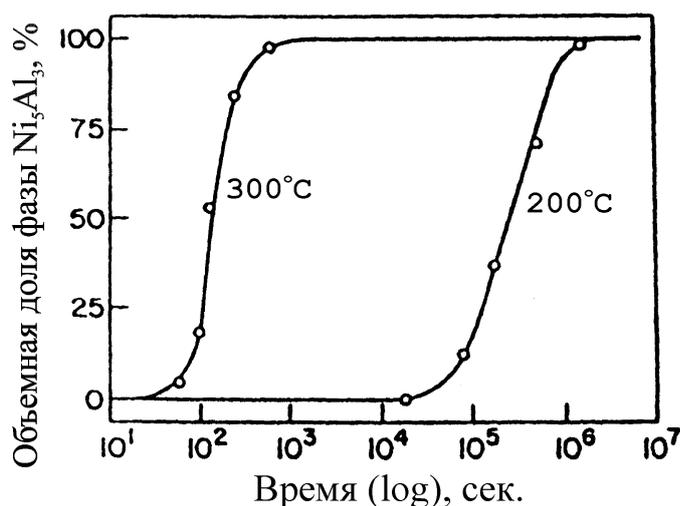


Рисунок 1.12. Кинетика превращения $L1_0 \rightarrow A_5B_3$ [31]. Зависимость хода кривой электросопротивления от времени старения при температурах 200 и $300^\circ C$

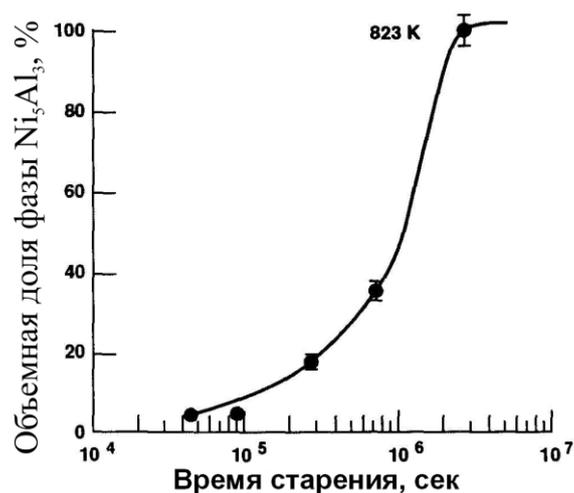


Рисунок 1.13. Кинетика превращения $B2 \rightarrow A_5B_3$ [22]. Зависимость площади рентгеновского пика $(111)Ni_5Al_3$ от времени старения при температуре $550^\circ C$

Таблица 1.1. Отношение c/a в структурах $L1_0$ и Ni_5Al_3 моноалюминида никеля [39]

Структура	Сплав	
	с 63,8 ат. % Ni	с 64,8 ат. % Ni
$L1_0$	0,854	0,864
A_5B_3	0,864	0,902

1.2.2 Особенности образования сверхструктурной фазы типа A_2B в двойных сплавах Ni-Al

Согласно диаграмме состояния Ni-Al, а точнее ее участка в области двухфазного ($\beta + \gamma'$) - состояния в ее современной интерпретации [39] (см. рис.

1.11), метастабильная сверхструктурная фаза типа A_2B (Ni_2Al) существует в очень узкой концентрационной области в районе стехиометрии этой фазы (66,7 ат.% Ni = 81,40 мас.% Ni). Фаза типа A_2B , как и A_5B_3 , образуется при определенных условиях в той концентрационной области, где β - сплавы Ni-Al проявляют свою нестабильность: при резкой закалке они претерпевают мартенситное $B2 \rightarrow L1_0$ превращение (или находятся в предпереходном состоянии), при медленном охлаждении происходит распад пересыщенного β - твердого раствора с выделением частиц фазы γ' - Ni_3Al .

Упорядоченная фаза типа A_2B (Ni_2Al) экспериментально впервые была обнаружена Lasalmonie [23] и Reynaud [24] в 1976 году в β -сплавах замещения системы Ni-Al после отжига при (300-500)°C. Образование этой сверхструктуры сопровождается появлением на микроэлектронограммах экстра-рефлексов $\pm n/3\{111\}_{B2}$ и $\pm n/3\{211\}_{B2}$. Фазе типа $A_2B(Ni_2Al)$ была приписана гексагональная решётка с пространственной группой $P\bar{3}m1$. Гексагональная элементарная ячейка типа A_2B (Ni_2Al), предложенная Lasalmonie [23] и Reynaud [24], показана на рис. 1.14а. Такая ячейка хорошо вписывается в 12 элементарных ячеек B2 (см. рис. 1.14б), поэтому ячейку A_2B можно выразить в координатах решетки B2 в виде куба из 27 ячеек B2.

В $L1_0$ - мартенсите сверхструктурная фаза типа A_2B (Ni_2Al) обнаружена А.А. Архангельской и В.С. Литвиновым [27] в 1979 году. В 1982 году Enami подтверждает возможность обнаружения сверхструктуры типа A_2B (Ni_2Al) в $L1_0$ - матрице в виде частиц с моноклинной структурой (пространственная группа $C2/m$) [28]. Присутствие в структуре $L1_0$ - мартенсита частиц фазы типа A_2B (Ni_2Al) характеризуется появлением на микроэлектронограммах экстра-рефлексов $\pm n/3\{022\}_{L1_0}$ и $\pm n/3\{111\}_{L1_0}$ [27-29]. Архангельская и Литвинов предложили [27] другую модель элементарной ячейки сверхструктурной фазы типа A_2B (Ni_2Al), которая базируется на 27 ячейках B2 (см. рис.1.15). На рис. 1.15 показано расположение атомов Ni в алюминиевой подрешетке, никелевая подрешетка (в центре ячейки B2) не показана.

Lasalmonie [23], исследовавшем образование Ni_2Al в β - фазе, процесс упорядочения протекает в результате расслоения β - твердого раствора по спинодальному механизму. Литвиновым и Архангельской [29] была предложена иная схема упорядочения. По их мнению, уже при кристаллизации β - фазы образуются кластеры (предвыделения), упорядоченные по типам A_5B_3 и A_2B . Увеличение времени выдержки и температуры приводит к объединению кластеров и образованию модулированной структуры. При дальнейшем обогащении никелем эти предвыделения по составу приближаются к Ni_3Al . Епати, сравнивая свои результаты [28] с данными, полученными Reynaud [24], делает предположение, что процесс упорядочения избыточных атомов никеля происходит во время отжига независимо от исходного состояния (т.е. материнская фаза может быть, как B2 - аустенитом, так и L1_0 - мартенситом). Позже было замечено [38], что частицы фазы типа A_2B (Ni_2Al) легче образуются в сплавах, замедленно охлажденных с высоких температур, когда в аустенитной области (B2 -решетка) успевают произойти микрорасслоение состава перед образованием мартенсита. Основываясь на рентгеноструктурных исследованиях, Потапов с соавторами [39] предложили свою схему упорядочения $\text{B2} \rightarrow \text{A}_2\text{B}(\text{Ni}_2\text{Al})$. Они считают, что образование частиц типа A_2B (Ni_2Al) требует определенного микрорасслоения пересыщенного по никелю. Во время инкубационного периода, который может быть непродолжительным, в твердом растворе возникает модуляция по составу, и в областях, обедненных по никелю, при охлаждении вместо обычного L1_0 - мартенсита появляется длиннопериодный мартенсит 14M . Области, обогащенные по никелю, являются центрами зарождения сверхструктуры типа A_2B (Ni_2Al).

Использование электронной микроскопии высокого разрешения позволило установить [33], что как гексагональные, так и моноклинные частицы фазы типа A_2B (Ni_2Al) когерентно сосуществуют, соответственно, с B2 - и с L1_0 - матрицей. Авторы [34] в своем исследовании пришли к выводу, что упорядочение атомов никеля с образованием частиц фазы типа A_2B (Ni_2Al) с гексагональной структурой происходит в процессе отжига в B2 - матрице, а тип структуры частиц

A_2B при комнатной температуре зависит от типа решетки окружающей матрицы. Таким образом, моноклинная структура появляется при охлаждении таких двухфазных ($B2 + A_2B$) сплавов в результате бэйновских искажений, возникающих при мартенситном $B2 \rightarrow L1_0$ превращении, то есть изменение решетки частиц A_2B ($A_2B_{\text{гексагон.}} \rightarrow A_2B_{\text{моноклин.}}$) происходит сдвиговым путем одновременно с мартенситным $B2 \rightarrow L1_0$ превращением матрицы.

Сверхструктурная фаза типа A_2B (Ni_2Al) в сплавах Ni-Al является метастабильной, поэтому двухфазная структура $B2+A_2B(Ni_2Al)$ при увеличении длительности выдержки или температуры отжига преобразуется в более стабильные двухфазные состояния $B2+A_5B_3(Ni_5Al_3)$ или $B2 + \gamma'(L1_2)$ (последнее - при температуре отжига выше 700°C). В то же время концентрационное расслоение твердого раствора, сопровождающееся появлением сверхструктуры типа A_2B , затрудняет развитие сдвигово-диффузионного превращения $L1_0 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3)$. Поэтому, как считают авторы работы [39], на появление при низкотемпературном отжиге той или иной сверхструктуры (A_2B или A_5B_3) большое влияние оказывает предыстория сплава (скорость охлаждения при закалке, промежуточные отжики), и пренебрежение этим фактом является причиной многочисленных противоречий, существующих в литературе по вопросу “сверхупорядочения” в $B2$ - твердом растворе Ni-Al.

1.2.3 Влияние дополнительного легирования на атомное упорядочение в β -сплавах Ni-Al

В качестве легирующих элементов для β - сплавов Ni-Al применяют: Co, Cr, Y, Zr, Fe и другие. На основе систем Ni-Al-(легирующий элемент) могут образоваться многокомпонентные однофазные β - сплавы или двухфазные ($\beta + \gamma'$) и ($\beta + \gamma$) сплавы, которые используют в качестве жаростойких покрытий и жаропрочных материалов [40].

В литературе очень мало данных о влиянии легирования и термической обработки на образование сверхструктур типа A_5B_3 и A_2B в сплавах на основе Ni-Al. Концентрационно-температурная область образования сверхструктур типа A_5B_3 и A_2B совпадает с областью мартенситных превращений (см. рис. 1.12), то естественно ожидать, что их выделение может повлиять на свойства материалов. Можно ожидать, что с помощью дополнительного легирования можно оказать влияние на область существования фаз типа A_5B_3 и A_2B , и тем самым подавить их выделение или существенно уменьшить долю в сплаве.

В работе [40] исследовались эвтектические (β/γ) Ni-Co-Cr-Al сплавы на возможность появления фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) в β -фазе. Сплавы, содержащие (0-15)мас.%Co и (14...20)мас.%Cr, отжигали при 550°C. В β -составляющей сплава, содержащего 20 мас. % Cr и 15 мас. % Co, при 20 и 45 часовых отжигах фаза типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) не выделялась, тогда как в сплавах с меньшим содержанием Cr и Co фаза типа A_5B_3 выделялась [40]. Длительные отжики (284 ч. и 670 ч.) приводят к заметному увеличению объемной доли выделяющихся в β -фазе частиц фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3), однако даже после 670 часов β -фаза переупорядочивается в A_5B_3 -фазу далеко не полностью [40]. Кинетика превращения $B_2 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3)$ в β/γ -эвтектиках, как считают авторы [40], по сравнению с двойными β -сплавами Ni-Al [22, 36, 37], заметно заторможена, что они связывают с наличием в сплавах (и в β -составляющей этих сплавов) большого количества хрома. Наличие кобальта (0, 6 и 15 мас.%) принципиально не меняет общие закономерности $B_2 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3)$, но снижает интенсивность параллельно протекающего процесса распада пересыщенного твердого раствора с образованием частиц α -Cr, т.к. кобальт повышает растворимость хрома в β -составляющей [40].

Известно лишь, что кроме исследований на двойных сплавах Ni-Al, сверхструктура Ni_5Al_3 была обнаружена в тройных сплавах 63,5Ni-1,0Co-35,2Al (ат. %) [26] и 60Ni-15Fe-25Al (ат. %) [31].

1.3 Высокотемпературные сплавы с эффектом памяти формы на основе Ni-Al

Сплавами с высокотемпературным эффектом памяти формы (ВТЭПФ) принято считать сплавы с термоупругим (обратимым) мартенситным превращением (МП), у которых температуры конца прямого (M_c) и начала обратного (A_n) мартенситного превращения превышают 120°C [42, 43]. Среди известных сплавов с ВТЭПФ можно выделить интерметаллидные сплавы на основе моноалюминида никеля, т.к. в них в зависимости от степени пересыщения никелем β -твердого раствора критические температуры термоупругого МП можно изменять в очень широких пределах. Так, при увеличении концентрации никеля в β -твердом растворе сплавов Ni-Al с 61 до 66 ат. % температура термоупругого МП повышается от криогенной до 500°C [7].

О наличии в сплавах Ni-Al эффекта памяти формы японские ученые сообщили еще в 1971 году [5], но в качестве функциональных материалов с ЭПФ эти сплавы развития так и не получили. Препятствием явилась высокая хрупкость β -сплавов Ni-Al в поликристаллическом состоянии, присущая большинству интерметаллидов, а также склонность к дисперсионному старению при нагреве выше 250°C , что резко ограничивает рабочую температуру этих сплавов при их использовании в качестве функциональных материалов с ВТЭПФ.

Обратимость МП в сплаве Ni-36ат. %Al была обнаружена Литвиновым В.С. с соавторами в 1971 г. [4]. Ими же немного позже было показано, что такой обратимости нет у мартенсита, содержащего 65 и более ат. % никеля [6, 8, 10, 11]. Причиной потери обратимости они считают распад мартенсита и выделения частиц фазы Ni_3Al . С помощью рентгеноструктурного анализа они показали, что при нагреве сплавов с 65 ат. % Ni и более мартенсит сохраняется в структуре до 750°C , а выше распадается на β и $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$ фазы [6, 8, 10, 11]. Дополнительно исследовав сплавы с помощью металлографии, дилатометрии и резистометрии авторы пришли к выводу, что в сплаве 65ат. % Ni-Al бездиффузионное

превращение части мартенсита в аустенит сопровождается выделением избыточного никеля в виде дисперсных частиц Ni_3Al [8, 10, 11]. На рис. 1.16 показаны данные резистометрии полученные Литвиновым с соавторами [11], кривая электросопротивления имеет не обратимый ход. При нагреве литого сплава 65ат. %Ni-Al в интервале температур 240-360°C происходит резкий рост электросопротивления, затем небольшой спад, а после охлаждения

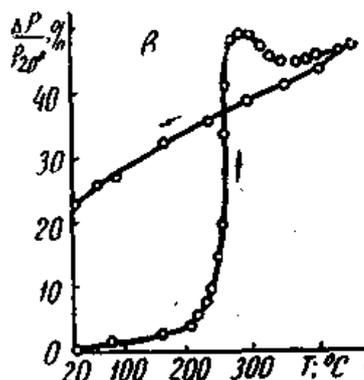


Рисунок 1.16. Температурная зависимость электросопротивления закаленного сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ ат. % [11].

электросопротивление повысилось. Резкий скачок значений электросопротивления сплава в интервале 240-360°C они объясняют тем, что увеличение плотности вакансий происходит наиболее интенсивно на первых этапах бездиффузионного превращения, а затем при повышении температуры становится возможной миграция атомов Al в дефектной решетке. А значительное повышение электросопротивления сплава объясняют высокой плотностью вакансий после охлаждения сплава.

Спустя 20 лет после публикации работы Литвинова [11], Lašek с соавторами, ссылаясь на работы Waymen [31], Schryvers [36, 37] и других, дают иную интерпретацию данных измерения электросопротивления литых крупнозернистых сплавов Ni-Al (см. рис.1.17) [44]. Они считают [44], что при нагреве литых сплавов Ni-Al резкий рост кривой электросопротивления в интервале температур 240-360°C связан с распадом мартенсита и выделением частиц фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3), что ведет к значительному росту

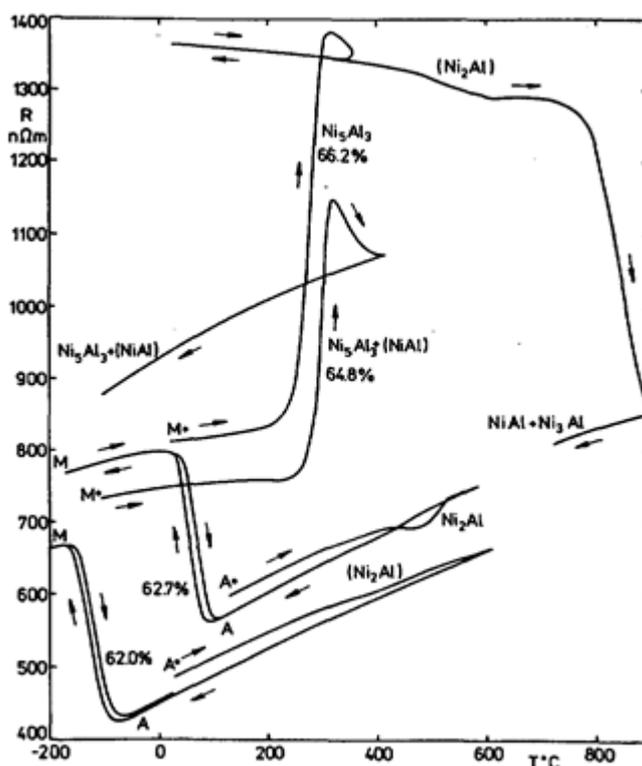


Рисунок 1.17. Кривые зависимости электрического сопротивления от температуры для сплавов 62.0, 62.7, 64.8, и 66.2 ат.%Ni [44].

электросопротивления и потери обратимости. Уменьшение электросопротивления в интервале температур 400-600°C авторы связывают с выделением частиц фазы типа A_2B (Ni_2Al).

Возобновление интереса к мартенситным сплавам Ni-Al произошло, когда электронная микроскопия высокого разрешения, которая позволила установить причину потери обратимости МП в высоконикелевых (65-66 ат. %) сплавах, а способ сверхбыстрой закалки из расплава (БЗР) помог получить из этих сплавов образцы, обладающие минимально необходимой пластичностью. На образцах из спиннингованных из расплава сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{66}Al_{34}$ при нагреве в калориметре со скоростью 10 °C/мин вместо эндотермической реакции сдвигового превращения $L1_0 \rightarrow V2$ в интервале температур 250-300°C обнаружен экзотермический пик, указывающий на диффузионный распад пересыщенного никелем мартенсита [45]. При последующем охлаждении прямого МП $V2 \rightarrow L1_0$ происходило, то есть пропадала его обратимость, необходимая для ВТЭПФ. Эти же авторы показали, что предварительный кратковременный отжиг (в частности, пятиминутная выдержка при 550°C) высоконикелевых спиннингованных из

расплава сплавов восстанавливает обратимость МП. Позднее [46] они определили, что в первом случае уже в процессе нагрева в $L1_0$ -мартенсите выделяются когерентные наночастицы фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) размером ~ 5 нм, а во втором – более крупные (~ 55 нм) частицы этой же фазы, но уже в В2-аустените. Впервые был сделан вывод, что именно распад сильно пересыщенного никелем твердого раствора в $L1_0$ -мартенситном состоянии с выделением наночастиц фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ на двойниковых границах приводит к потере подвижности этих границ, что и является причиной потери обратимости МП. С другой стороны, инициирование начала распада пересыщенного твердого раствора в В2-аустенитном состоянии снижает стремление $L1_0$ -мартенсита к распаду, что в известной степени содействует обратимости МП.

Выполненные в том же 1995г. независимо от авторов [45] исследования бельгийских ученых [38] сплава Ni-35ат.%Al в крупнозернистом состоянии показали, что стабилизирующий обратимость МП распад В2-аустенита возможен уже в процессе «мягкой» закалки ($V_{\text{охлаждения}} \sim 20^\circ\text{C}/\text{сек}$) от температуры гомогенизирующего отжига (1200°C). В этом случае из В2-аустенита выделялись не частицы стабильной фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3), а частицы метастабильной фазы типа A_2B (Ni_2Al). При дальнейшем охлаждении они претерпевают вместе с аустенитной матрицей сдвиговое превращение гексагональной решетки в моноклинную при сохранении когерентности границ с мартенситной матрицей. Как и в случае [45, 46], появление частиц второй фазы также уменьшило склонность мартенсита к диффузионному распаду. К аналогичному результату пришли и ученые из Нидерландов [47] при изучении порошкового сплава Ni-35 ат. % Al, показавшие, что обработка порошка в высокоэнергетической мельнице способствуют зарождению частиц фазы типа A_2B (Ni_2Al) и стабилизации МП.

Конкретная причина положительного влияния на ЭПФ «ограниченного» распада пересыщенного никелем В2-аустенита в сплавах Ni-Al до конца не выяснена, но некоторые исследователи [38, 48] придерживаются гипотезы о решающей роли повышенной концентрации в решетке мартенсита закалочных

вакансий, образующихся при быстрой закалке от высокой (более 1250°C) температуры, и, тем более, при сверхбыстрой закалке из расплава. Эти вакансии интенсифицируют низкотемпературный распад пересыщенного никелем мартенсита.

Снизить концентрацию закалочных вакансий в решетке В2-аустенита (следовательно, и в решетке L1₀-мартенсита) с целью подавления в высоконикелевом закаленном сплаве низкотемпературного (при температуре 250-300°C) распада пересыщенного никелем L1₀-мартенсита можно за счет создания в В2-структуре зародышей метастабильной фазы типа A₂B (N₂Al). В работе [38] эти зародыши появлялись в процессе охлаждения от температуры гомогенизации (1250°C) со строго контролируемой скоростью 20°C/сек. Главными недостатками является сложность контроля скорости охлаждения в процессе закалки и нестабильность получаемых результатов. Более того, такой метод вступает в противоречие с одним из основных методов повышения пластичности сплавов на основе моноалюминидов никеля - получением микрозернистой структуры с помощью сверхбыстрой закалки из расплава, когда скорость охлаждения должна превышать 10⁴ °C/сек (что на четыре порядка превышает скорость охлаждения, предлагаемую в работе [38]).

1.4 Хрупкость сплавов Ni-Al

Известно, что интерметаллиды в поликристаллическом состоянии [49, 50], в частности NiAl [51, 52], имеют высокую хрупкость. В качестве основных причин хрупкости для NiAl называют [50]:

- 1) затрудненность поперечного скольжения дислокаций [53];
- 2) сегрегация атомов примесей по границам зерен [54].

По настоящий момент не удалось получить значительного проявления ЭПФ для крупнозернистых сплавов Ni-Al из-за их хрупкости. Одними из возможных

способов снижения хрупкости интерметаллидных никель-алюминиевых крупнозернистых сплавов являются:

- 1) дополнительное легирование элементом, который повышает пластичность и/или измельчает зерно [55];
- 2) более качественная выплавка сплавов с меньшим содержанием примесей, получение высокотемпературного состояния с помощью более быстрой закалки для исключения выделения примесей по границам зерен [50];
- 3) получение сверхмелкого зерна, что позволяет сократить выделение примесей по границам зерен [50];
- 4) выделение по границам зерен пластичной γ -фазы [56, 57].

1. 5 Сплавы с магнитно-управляемым эффектом памяти формы как перспективный класс новых функциональных материалов

Возможность обратимого управления формой и размерами некоторых веществ с помощью механического напряжения, электрического или магнитного полей позволяет выделить их в отдельный класс функциональных материалов [58, 59]. К ним принадлежат магнитострикционные материалы, пьезоэлектрические материалы и вещества с памятью формы [59].

Иерархия достижимых обратимых деформаций кристаллов за счет магнитострикции (MS), пьезоэффекта (PE) и памяти формы (SM) такова [59]:

$$\frac{\Delta L_{MS}}{L} \sim 10^{-3}, \quad \frac{\Delta L_{PE}}{L} \sim 10^{-2}, \quad \frac{\Delta L_{SM}}{L} \sim 10^{-1} \quad [59].$$

Каждый из указанных способов влияния на геометрические размеры тела имеет свои области практического использования [59]. Магнитострикторы применяются как излучатели и приемники звука, стабилизаторы частоты и линии

задержки в радиотехнических и акустических устройствах, а также как микроактуаторы (позиционирующие устройства) и магнитомеханические реле [59]. Вещества с памятью формы применяются для изготовления термочувствительных силовых элементов, разъемных и неразъемных соединений, не требующих пайки и сварки, а также в качестве различного рода фиксаторов в медицине [59]. К преимуществам магнитострикционных материалов относится малое время отклика, а к достоинствам веществ с памятью формы – большая величина обратимых деформаций [59].

Не так давно был обнаружен так называемый магнитоуправляемый эффект памяти формы (МУЭПФ) [60], который заключается в том, что в ферромагнитных материалах с ЭПФ на проявление этого эффекта может влиять внешнее магнитное поле. Эти материалы неожиданно появились как новый класс интеллектуальных материалов, показывающий очень большие макродеформации, индуцированные магнитным полем.

1.5.1 Сплавы Гейслера Ni_2MnGa

Ферромагнитные сплавы с ЭПФ развиваются как новый класс «интеллектуальных» материалов, которые схожи с пьезоэлектрическими и магнитострикционными, и берут начало от обнаруженной деформации 0,2 %, полученной на монокристалле Ni_2MnGa в 1996 г. [61]. Исследования ферромагнетиков с памятью формы направлены на получение таких материалов, где быстрый отклик сочетался бы с большими обратимыми деформациями. В качестве таких материалов рассматривались некоторые сплавы Гейслера и интерметаллические соединения Co-Ni, Fe-Pd, Fe-Pt, Fe-Ni-Co-Ti [59]. Высшие достижения в этой области связаны с ферромагнитным сплавом Гейслера

Ni_2MnGa . Этот уникальный сплав, а, точнее, целое семейство сплавов $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$, позволил добиться управляемого магнитным полем изменения линейных размеров монокристаллов до 6 % [59, 62-64], что отвечает теоретическому пределу обратимой деформации для мартенситного превращения в этом материале. Сочетание магнитного упорядочения и памяти формы делает этот сплав перспективным с точки зрения поиска возможности управления формой образца не только посредством изменения температуры и давления, но также и внешнего магнитного поля. Важным является также и то, что мартенситный переход и ферромагнитные свойства проявляются в этом сплаве вблизи комнатной температуры. Этот сплав интенсивно изучают с целью создания новых функциональных материалов, изменяющих свою форму и размеры под действием внешних полей [59-70].

Сплавы Гейслера – это тройные интерметаллические соединения с общей формулой X_2YZ [59]. Принадлежащий этому семейству сплав Ni_2MnGa при комнатной температуре имеет структуру L2_1 , которую, как показано на рис. 1.18 [71], можно представить в виде ОЦК решетки, в которой атомы Ni занимают позиции в центре, а атомы Mn и Ga, чередуясь, занимают угловые позиции [59].

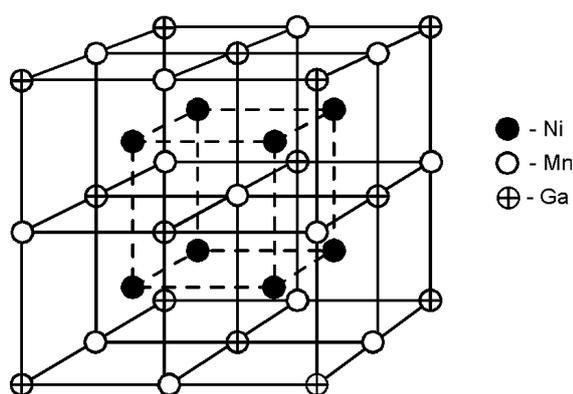


Рисунок 1.18. Структура L2_1 аустенитной фазы Ni_2MnGa [71].

Из расплава (температура плавления $\sim 1380\text{K}(1107^\circ\text{C})$) это соединение сразу же переходит в частично упорядоченную фазу $\text{B2}'$ и с понижением температуры испытывает фазовый переход 2-го рода типа порядок-беспорядок [59, 72].

Температура перехода $B2' \rightarrow L2_1$ в Ni_2MnGa составляет примерно 1070K (797°C) [59]. В кубической $L2_1$ фазе Ni_2MnGa остается до $T_M \sim 200K$ (-73°C) ($T_M(M_H)$ – температура начала прямого мартенситного превращения), когда это сплав испытывает фазовый переход 1-го рода в мартенситную тетрагональную фазу с $c/a < 1$ [59, 71].

К настоящему времени установлено [59] наличие не модулированной мартенситной фазы и мартенсита с пятислойной и семислойной модуляцией вдоль кристаллографического направления [110]. Какой из вариантов мартенсита возникает, в результате превращения, зависит от состава сплава [59].

Для стехиометрического состава сплава Ni_2MnGa температуры ферромагнитного ($T_c = 376K$ (103°C)) и структурного ($T_M = 202K$ (-71°C)) переходов сильно различаются [65]. Целенаправленным изменением композиции данного соединения можно изменять температуры T_c и T_M . Для реализации этой возможности следует замещать часть атомов Mn на атомы Ni [65]. При этом будет увеличиваться расстояние между атомами Mn в сплаве, а, следовательно, будут уменьшаться обменный интеграл и снижаться температура магнитного перехода T_c [65]. С другой стороны, увеличение электронной концентрации при замене части атомов Mn на атомы Ni будут сопровождаться увеличением объема, ограниченного поверхностью Ферми, и повышением температуры структурного мартенситного перехода [65]. Таким образом, путем частичного замещения Mn на Ni в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ может быть достигнуто повышение T_M и снижение T_c вплоть до их совпадения [65]. В области совпадения T_c и T_M температура перехода T_M линейно увеличивается с ростом магнитного поля в интервале от 0 до 10 кЭ. В работе [65] проводились измерения сопротивления $\rho(T)$ и низкополевой магнитной восприимчивости $\chi(T)$ поликристаллических образцов сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$, с концентрациями $x=0-0,20$. Полученные при охлаждении экспериментальные зависимости представлены на рис. 1.19 [65].

В точке магнитного фазового перехода на зависимостях $\rho(T)$ наблюдался излом, а в точке структурного фазового перехода происходил скачок [65]. Увеличение наклона кривой $\rho(T)$ с переходом из парамагнитного в

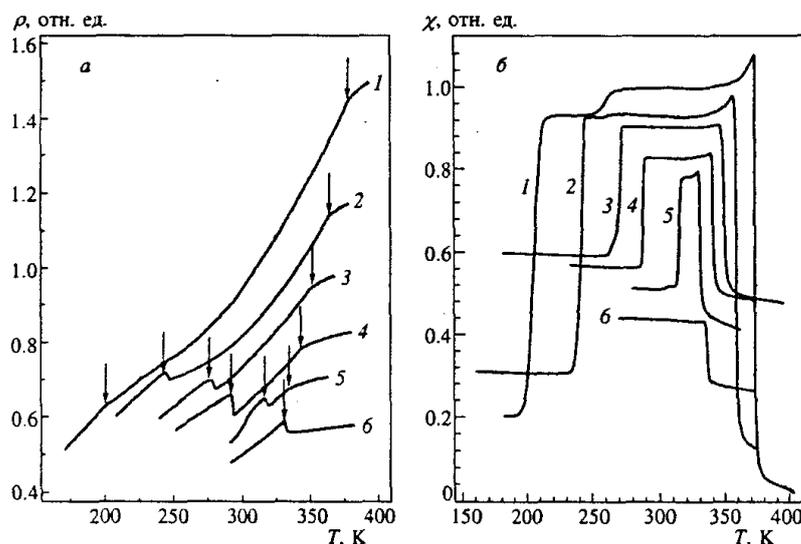


Рисунок 1.19. Температурные зависимости сопротивления (а) и магнитной восприимчивости (б) сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ при $x = 0$ (1); 0,05 (2); 0,10 (3); 0,13 (4); 0,16 (5) и 0,19 [65]. Стрелки соответствуют точкам фазовых переходов.

ферромагнитное состояние может быть связано с уменьшением рассеяния носителей заряда на магнитных флуктуациях [65]. На зависимостях $\chi(T)$ с понижением температуры в точке магнитного фазового перехода происходит резкое возрастание сигнала, а в точке структурного фазового перехода – столь же резкое его уменьшение [65]. Это уменьшение связано с увеличением магнитной анизотропии $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ в тетрагональной фазе [65]. В области структурного фазового перехода зависимости $\rho(T)$ и $\chi(T)$ обнаруживают гистерезис по температуре (возрастающий с увеличением x) [65]. Фазовый переход характеризуется точками T_{AM} и T_{MA} соответственно прямого (аустенит-мартенсит) и обратного (мартенсит-аустенит) переходов ($T_{AM} < T_{MA}$) [65].

С изменением состава (при увеличении содержания Ni за счет Mn) происходило сближение температур магнитного и структурного фазовых переходов, причем значения T_M и T_C практически совпадали при $x=0,18-0,20$ [65]. Построенные, из приведенных экспериментальных данных на рис. 1.19 [65], зависимости $T_M(x)$ и $T_C(x)$ показаны на рис. 1.20.

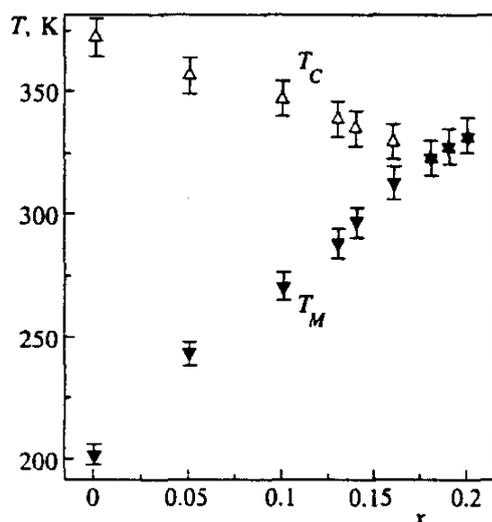


Рисунок 1.20. Концентрационные зависимости температур структурного (T_M) и магнитного (T_C) фазовых переходов системы сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ (эксперимент) [65].

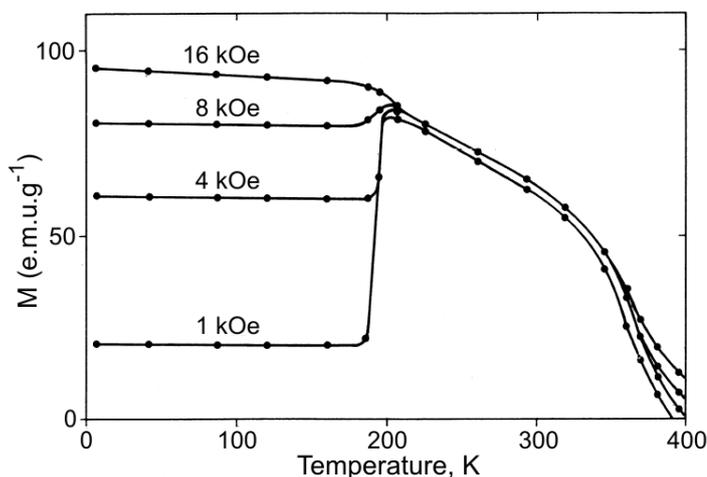


Рисунок 1.21. Зависимость намагниченности от температуры сплава Ni_2MnGa в полях от 1 до 16 кЭ [71].

Зависимость намагниченности от температуры в полях от 1 до 16 кЭ (см. рис. 1.21) для сплава Ni_2MnGa была изучена в работе [71]. Обнаружено, что сплав переходит в ферромагнитное состояние при температуре Кюри $T_c=376$ К [59, 71]. В области мартенситного превращения при $T_M=202$ К в слабых полях наблюдается резкое уменьшение намагниченности, соответствующее возрастанию магнитокристаллической анизотропии, а из измерений в сильных полях видно, что намагниченность насыщения превышает намагниченность насыщения в аустенитной фазе [59, 71].

Магнитокристаллическая анизотропия представляется основным

параметром, от которого зависит возможность достижения гигантских деформаций, индуцированных магнитным полем в ферромагнетиках с памятью формы [59].

1.5.1.1 Структурное проявление и модели магнитоуправляемого ЭПФ

Возникновение гигантской (обратимой!) магнитодеформации в магнитном поле, наблюдаемой в этих сплавах, обусловлено перегруппировкой под действием внешнего магнитного поля двойниковых мартенситных вариантов за счет сильной магнитокристаллической анизотропии и высокой подвижности двойниковых границ. На рис.1.22 [73] схематично показана причина такой большой деформации. В отсутствие внешнего воздействия (механической нагрузки или магнитного поля) мартенситные кристаллы при охлаждении образца возникают с достаточно хаотичным расположением оси тетрагональности. При наложении внешнего магнитного поля в материалах со слабой магнитокристаллической анизотропией вдоль поля перестраиваются только магнитные домены, и весьма малая деформация возникает лишь за счет эффекта магнитострикции (рис. 1.22а).

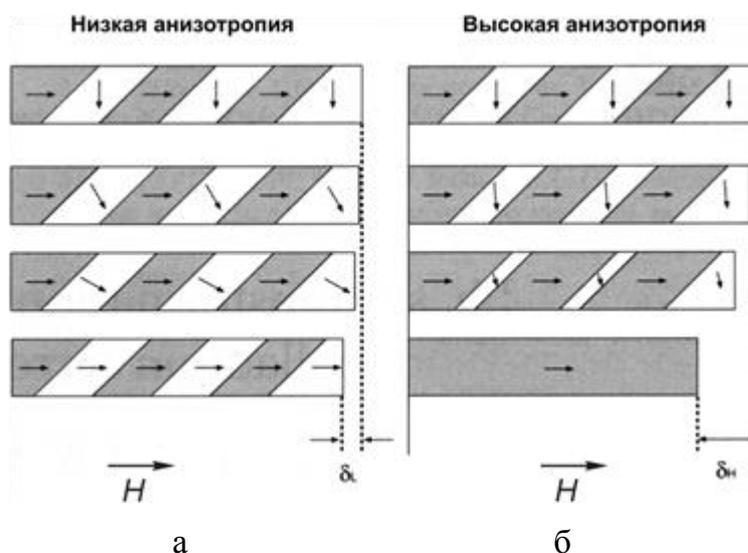


Рисунок 1.22. Перестройка магнитных доменов (а) и магнитно-анизотропных мартенситных двойников (б) в магнитном поле [73].

В случае сильной магнитокристаллической анизотропии и при условии легкой подвижности двойниковых границ в мартенситных кристаллах вслед за перестройкой магнитных доменов вдоль магнитного поля перестраиваются и структурные домены (рис. 1.22б): благоприятно расположенные двойники растут за счет передвижения двойниковых границ в сторону двойников иной, энергетически менее выгодной ориентации. Теоретически достижимая магнитная деформация зависит от степени тетрагональности мартенситной решетки и может быть оценена по формуле: $\varepsilon = 1 - c/a$.

В 1996 г. ряд авторов впервые сообщили [61], что на монокристалле Ni_2MnGa ими было получено 0,2 % деформации за счет перестройки двойниковых границ мартенсита под воздействием внешнего магнитного поля в 8 кЭ. А в 2000 г. [62], объявили о достижении 6 % деформации в мартенситной фазе монокристаллических образцов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$ нестехиометрических составов.

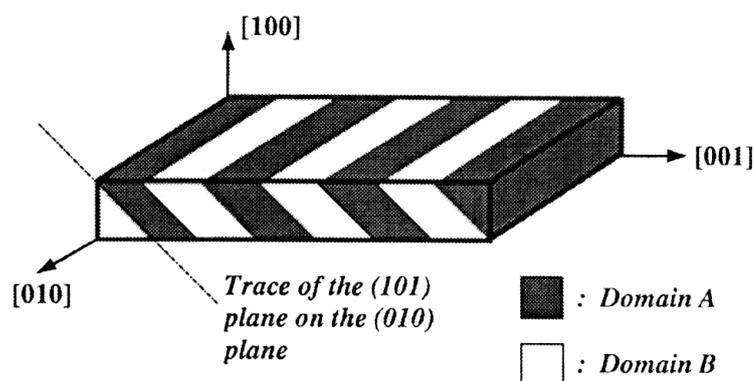


Рисунок 1.23. Схема относительной ориентации мартенситных двойников в сплаве с эффектом памяти формы системы Ni-Mn-Ga [74].

В превращенном мартенситном состоянии микроструктура сплава $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ состоит из ферроупругих доменов, которые имеют взаимно двойниковую ориентацию в соответствии с чередованием поперечных тетрагональных $\{101\}$ плоскостей, как показано схематично на рис. 1.23.

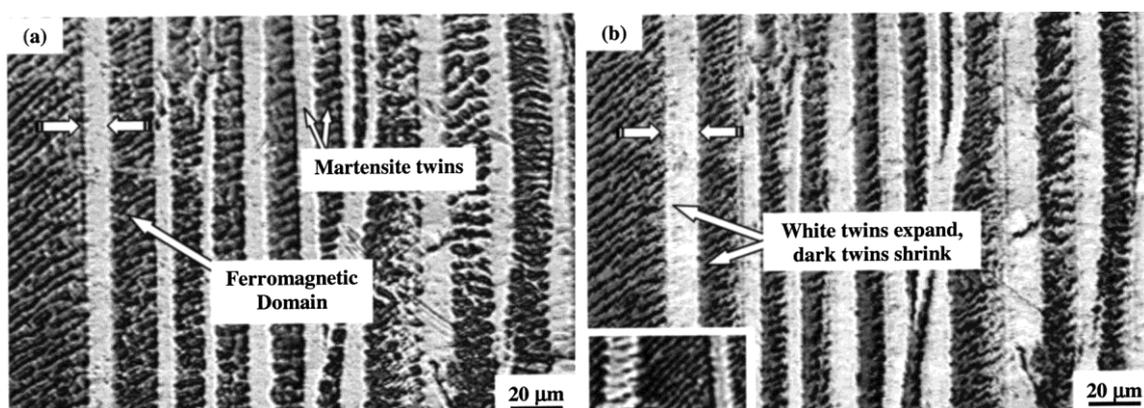


Рисунок 1.24. Магнитные области, накладывающиеся на мартенситные двойники в монокристалле сплава $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ с эффектом памяти формы [74]: а - $H \sim 400$ Э; б - $H \sim 1800$ Э.

На рис. 1.24 изображена магнитная доменная структура в монокристалле $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$. Видно, что как только напряженность поля увеличивается от 400 до 1800 Э, намагничивание образца сопровождается переустройством магнитных доменов по причине минимизации магнитной энергии. Перемещение доменных стенок сопровождается сложным динамическим переустройством магнитоупруго связанных магнитных доменов на двойниковых границах.

Модели магнитного ЭПФ указывают пределы изменения деформации, индуцированной полем, и показывают те параметры материала, которые делают эффект возможным [59]. Существуют три модели [59], описывающие влияние поля на намагниченность и деформацию ферромагнитных сплавов с ЭПФ. Это числовая микромагнитная модель, аналитические термодинамические модели О'Handley и Likhahev с Ullakko. Термодинамические модели развиты Васильевым и др., которые описывали влияние состава на T_c и M_n , и так же Львовым и др., которые описывали температурный ход намагниченности в районе температур мартенситного превращения [59].

1.5.1.2 Магнитоиндуцированный ЭПФ

У сплавов обсуждаемого класса наряду с магнитодеформацией обнаружен односторонний ЭПФ, обусловленный магнитоиндуцированным мартенситным фазовым переходом [75]. Этот эффект основан на обнаруженном ранее явлении роста температуры мартенситного превращения под действием магнитного поля в сталях [76]. Правда, пока этот эффект очень мал (0,2-0,3 К/Тл), и его удается зафиксировать лишь в очень узком температурном интервале (2-3К) и в весьма сильных магнитных полях порядка 10Тл [75].

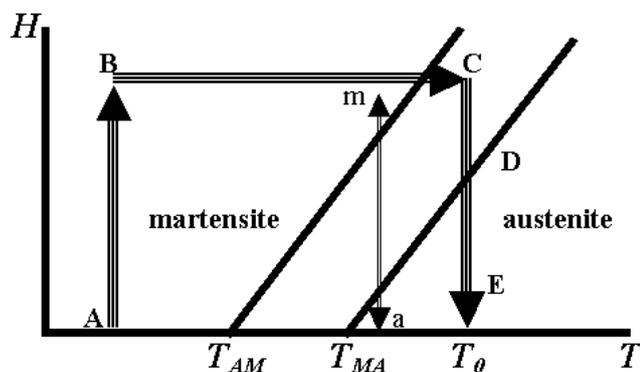


Рисунок 1.25. Фазовая диаграмма температура - магнитное поле $\text{Ni}_{2,15}\text{Mn}_{0,81}\text{Fe}_{0,04}\text{Ga}$ [75].

Эксперимент по магнитному управлению ЭПФ поясняет рис. 1.25, на котором вместе с фазовой диаграммой $\text{Ni}_{2,15}\text{Mn}_{0,81}\text{Fe}_{0,04}\text{Ga}$ (сплав находится в поликристаллическом состоянии) отмечена траектория ABCDE изменения термодинамического состояния системы в процессе опыта [75]. Начальное состояние при комнатной температуре, ниже точки T_{MA} (температура перехода мартенсит-аустенит) в магнитном поле $H=0$ показано точкой А. Образец «натренирован» и деформация максимальна. При включении поля $H=10$ Тл система переходит в точку В. Затем, не выключая поля, образец нагревают до температуры T_0 : $T_{MA}(H=0) < T_0 < T_{MA}(H=10\text{Тл})$. После этого поле выключают и в системе происходит фазовый переход в аустенитное состояние при постоянной температуре T_0 (в точке D). В результате эксперимента предварительно

деформированный образец восстанавливает свою форму при постоянной температуре. В этом и заключается магнитоиндуцированный «односторонний» ЭПФ.

Таким образом, в прямом эксперименте продемонстрировано магнитное управление эффектом памяти формы при постоянной температуре и отсутствии внешнего механического напряжения [75]. Основное отличие магнитоиндуцированного ЭПФ от эффекта гигантской магнитоиндуцированной деформации монокристаллов Ni-Mn-Ga заключается в том, что последний относится к изменению формы образца в низкотемпературной мартенситной фазе и не связан непосредственно с фазовым переходом мартенсит-аустенит [75]. Магнитоиндуцированное управление ЭПФ – значительно более универсальный эффект, поскольку образец можно «натренировать» на любой вид деформации, например, сжатие, растяжение, кручение, сдвиг и т.д. [75, 76]. В качестве образца можно использовать поликристалл.

1.5.2 Ферромагнитные мартенситосодержащие β - и ($\beta+\gamma$)-сплавы системы Co-Ni-Al

Делаются попытки расширения круга ферромагнитных сплавов с ЭПФ. Свойства, подобные наблюдаемым в классическом сплаве Гейслера, обнаружены как в структурно похожих сплавах Ni₂MnAl; Co₂MnGa; Co₂MnAl, так и в ферромагнитных сплавах принципиально других систем, например, в сплавах Fe-Pd и Fe-Pt [59]. Пока серьезных сообщений о практическом применении сплавов с МУЭПФ нет, несмотря на интенсивную “научную атаку”. Среди возникших многочисленных проблем - чрезвычайная хрупкость этих материалов в поликристаллическом состоянии, высокая стоимость ключевых легирующих элементов, низкое запорное напряжение.

С этой точки зрения привлекает внимание обнаружение японскими учеными в 2001 году [56, 77-79] новых перспективных ферромагнитных сплавов с ЭПФ среди ($\beta+\gamma$)-сплавов систем Co-Ni-Al и Co-Ni-Ga. Если система Co-Ni-Ga достаточно экзотична из-за галлия, то система Co-Ni-Al давно и широко используется как основа для жаропрочных сплавов или для жаростойких напыляемых покрытий.

Известно, что сплав $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ со структурой B2 обладает ЭПФ. В работе [56] исследовано влияние добавления Co на ЭПФ в Ni-Al и найдено, что Co-Ni-Al испытывает термоупругий мартенситный переход, температура которого понижается с увеличением содержания кобальта. Система Co-Ni-Al привлекла внимание к себе тем, что в ней обнаружена концентрационная область существования β -сплавов, которые при охлаждении претерпевают не только термоупругое мартенситное превращение, но и пара-ферромагнитный переход. Примерная концентрационная область этих сплавов указана на сечениях диаграммы состояния Co-Ni-Al в виде параллелепипеда (рис. 1.26) [80].

Бета-сплавы этой системы в поликристаллическом состоянии очень хрупкие. Однако образование небольшого количества пластичной γ -фазы по границам β -зерен приводит к значительному повышению их пластичности, что делает эту систему весьма перспективной при разработке новых сплавов с ЭПФ [59, 81-84].

На рис. 1.27 для сплавов $\text{Co}_x\text{Ni}_{71-x}\text{Al}_{29}$ интервал концентраций штриховкой показан соответствующий ферромагнитным сплавам, в которых возможно проявление магнитного ЭПФ [56]. На рис. 1.28 на концентрационный треугольник нанесены экспериментальные изотермы мартенситного и магнитного переходов β -сплавов системы Co-Ni-Al [56].

В работе [78] сплавы $\text{Co}_{38,0}\text{Ni}_{33,0}\text{Al}_{29,0}$ и $\text{Co}_{38,5}\text{Ni}_{33,5}\text{Al}_{28,0}$ после гомогенизации при 1623 K (1350°C) закаливали в ледяную воду. Изменения в микроструктуре в результате мартенситного превращения показаны на рис. 1.29. В структуре при температуре около M_s виден твидовый контраст (рис. 1.29а) из-за решеточной модуляции как предшествующее состояние перед мартенситным превращением.

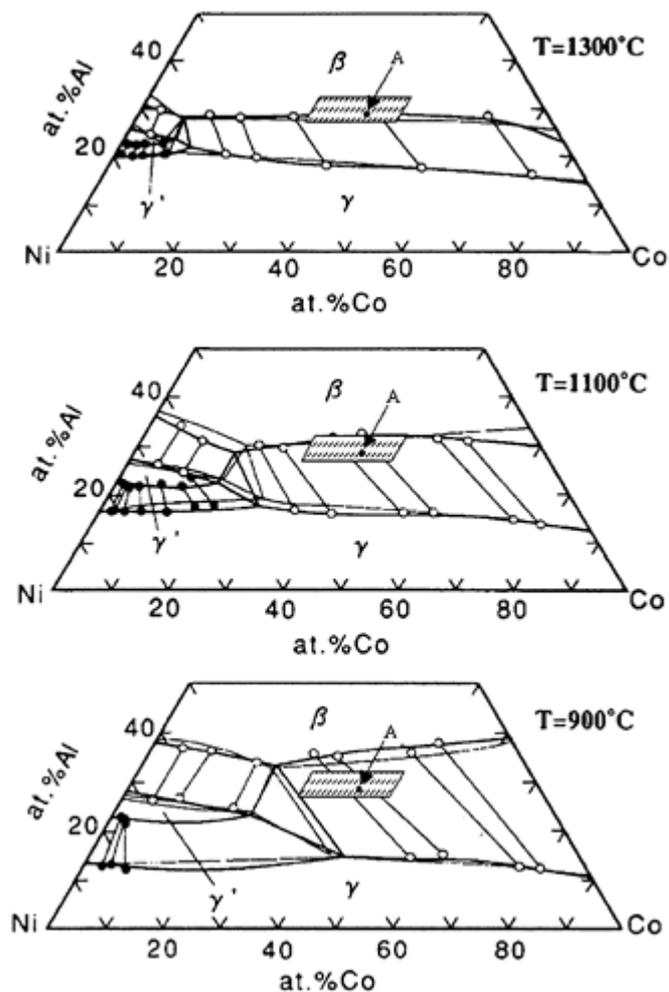


Рисунок 1.26. Изотермические сечения тройной диаграммы Co-Ni-Al [80].

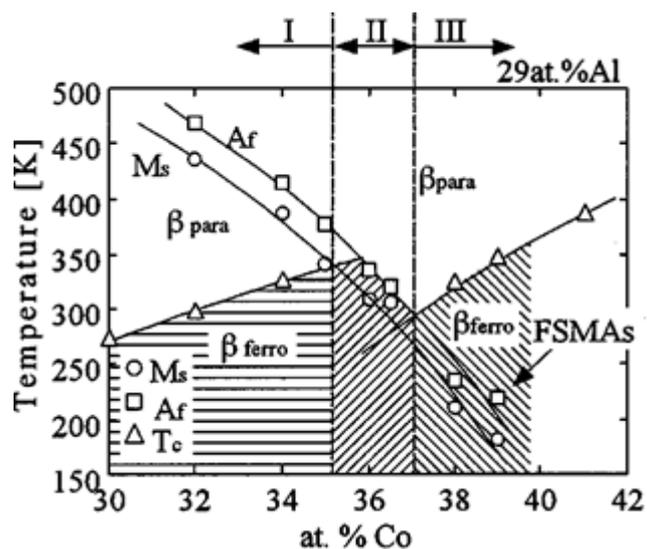


Рисунок 1.27. Влияние содержания кобальта на температуру Кюри T_c , температуру мартенситного превращения M_H (M_s) и температуру полного распада аустенита A_K (A_f) в сплавах $Ni_{71-x}Co_xAl_{29}$ [56].

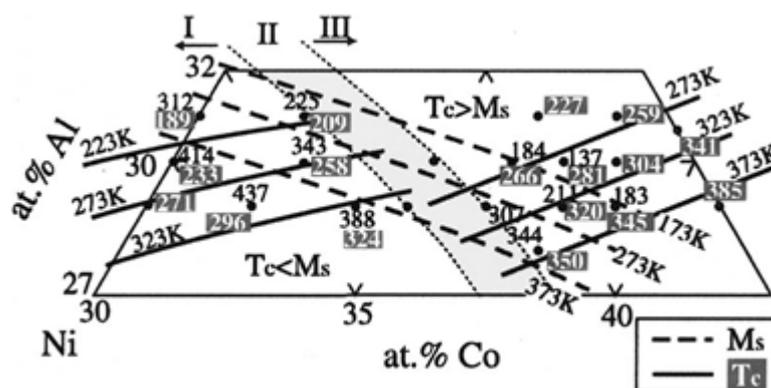


Рисунок 1.28. Влияние состава на температуру Кюри T_c и температуру мартенситного превращения M_s (M_s) в тройной системе Ni-Co-Al [56].

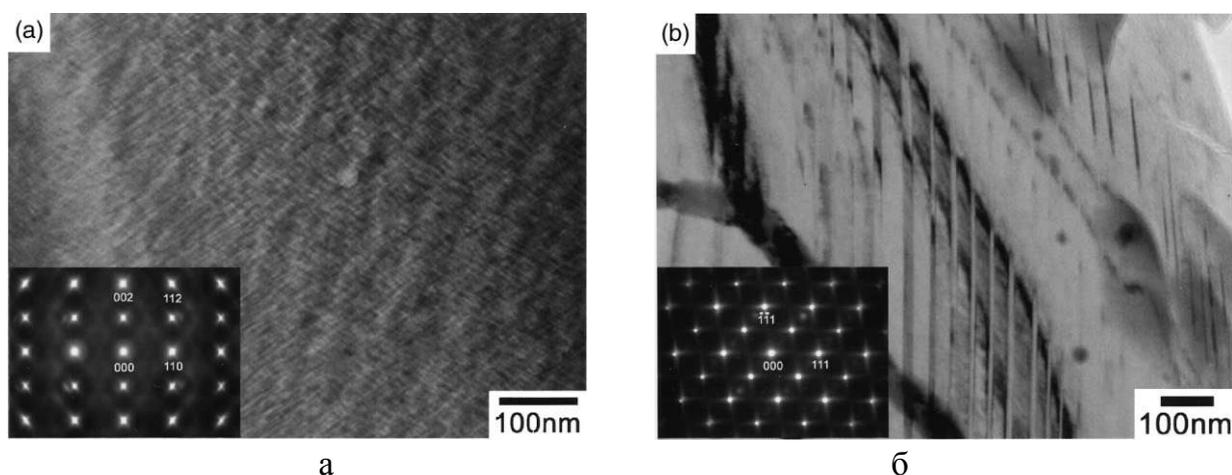


Рисунок 1.29. Твидовый контраст и типичная микроструктура мартенсита в сплаве $Co_{38,0}Ni_{33,0}Al_{29,0}$ [78]: а - 257 К, б - 222 К.

В этом состоянии основные рефлексы сопровождаются слабым диффузным рассеянием, как показано на микродифракции. Ниже M_s - типичная морфология мартенсита с обнаруженными многочисленными двойниками (рис. 1.29б). Плоскости двойникования идентифицированы как плоскости $\{111\}_{L1_0}$.

Это мартенситное превращение похоже на такое же $B2 \rightarrow L1_0$ превращение в хорошо известных сплавах Ni-Al с ЭПФ. С кристаллографической точки зрения мартенситное превращение в ферромагнитном Co-Ni-Al сплаве протекает по похожему механизму, что и в парамагнитном Ni-Al сплаве. Мартенсит $L1_0$ образуется через переходное состояние, которое проявляется в твидовом контрасте.

Температурная зависимость намагниченности измерена в работе [78] при использовании магнетометра с вибрированием образца в наружном магнитном поле 500 Тл. Температура Кюри (T_c) определена как минимальная точка производной намагниченности от температуры (dM/dT), представленной как функция от температуры. Для сплава $Co_{38,0}Ni_{33,0}Al_{29,0}$ $T_c = 280$ К ($7^\circ C$) и для сплава $Co_{38,5}Ni_{33,5}Al_{28,0}$ - $T_c = 389$ К ($125^\circ C$). Температура начала мартенситного превращения M_n для сплава $Co_{38,0}Ni_{33,0}Al_{29,0}$ находится около 260 К ($-13^\circ C$), но температуры переходов, определенные при морфологических исследованиях, дали разброс (257-266)К или $-(16-6)^\circ C$ в зависимости от того, какой образец был исследован. M_n для $Co_{38,5}Ni_{33,5}Al_{28,0}$ - около 330 К ($57^\circ C$). Итак, при комнатной температуре сплав $Co_{38,0}Ni_{33,0}Al_{29,0}$ находится в β -состоянии, в то время как сплав $Co_{38,5}Ni_{33,5}Al_{28,0}$ - в мартенситном состоянии.

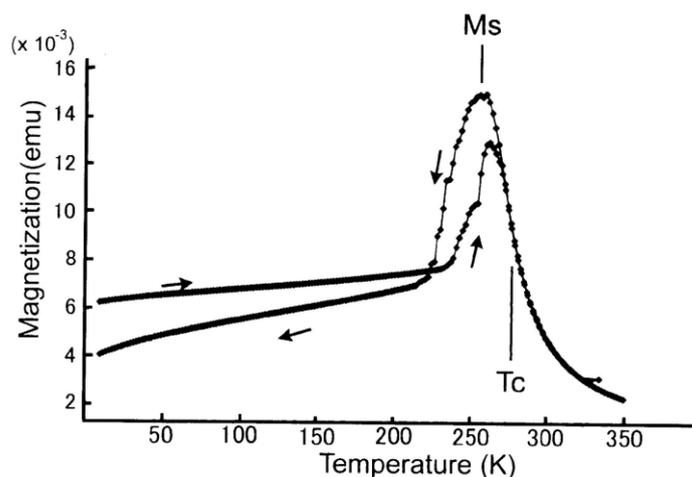


Рисунок 1.30. Кривая намагниченности от температуры в сплаве $Co_{38}Ni_{33}Al_{29}$ [78].

На рис. 1.30 показана кривая намагниченности сплава $Co_{38,0}Ni_{33,0}Al_{29,0}$ [78]. Намагниченность β -фазы монотонно увеличивается при охлаждении от 350 К ($77^\circ C$) благодаря развитию ферромагнетизма, но она снижается при мартенситном превращении, которое обнаружено в температурном интервале между 257 К ($-16^\circ C$) (M_s) и 222 К ($-51^\circ C$). Понижение намагниченности объясняется увеличением магнитокристаллической анизотропии при мартенситном превращении, как и в случае других ферромагнитных сплавов с ЭПФ. При

нагреве намагниченность резко повышается при 240 К (-33°C) (A_K – температура конца обратного превращения) из-за обратного превращения в β -фазу. Выше 265 К (-8°C) кривая при нагреве совпадает с кривой охлаждения.

Привлекательность сплавов Co-Ni-Al как ферромагнитных сплавов с ЭПФ связана с достаточно хорошей их пластичностью, так как интервал интересующих нас составов находится вблизи границы β -однофазной и $(\beta+\gamma)$ -двухфазной областей (рис. 1.31 [57]), и эти сплавы достаточно легко пластифицируются за счет введения в структуру небольшого количества пластичной γ -составляющей. Удобно, что количество γ -фазы можно строго контролировать составом и термической обработкой двухфазного сплава [57, 59, 80-84].

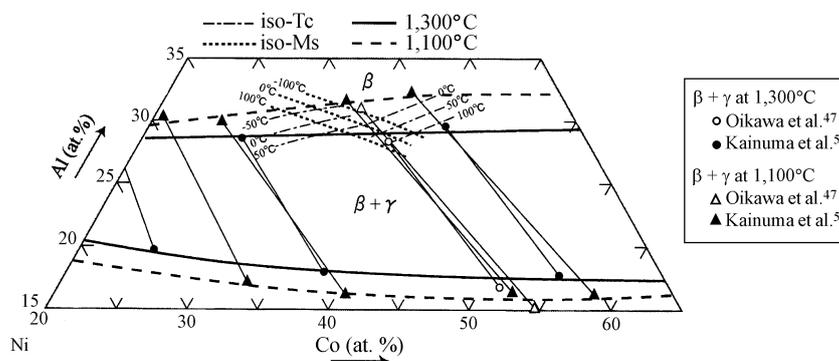


Рисунок 1.31. Изотермы температуры Кюри (T_c) и температуры мартенситного превращения (M_s) β -сплавов, нанесенные на диаграмму состояния Co-Ni-Al [57].

Двухфазные $(\beta+\gamma)$ -сплавы проявили хорошую пластичность в сравнении с однофазными β -сплавами [77]. Только двухфазный сплав выдерживал традиционные испытания на изгиб для количественного определения восстановления формы. Образец сплава $Co_{45}Ni_{25}Ga_{30}$ был отожжен при 1073К (800°C) в течение 24 ч и закален в ледяной воде для того, чтобы получить двухфазную микроструктуру [77]. Объемная доля γ -фазы в этом сплаве составила около 8 %. Выделения γ -фазы наблюдались не только внутри зерен, но также на границе зерна. M_s , A_f и T_c для β -фазы этого сплава составили соответственно 331 К (58°C), 364 К (91°C) и 341 К (68°C). Пластинку изогнули при комнатной температуре так, что достигли поверхностной деформации 2 %. При нагревании выше температуры A_f зарегистрировали возвращение формы около 67 %.

Предполагается, что основная причина неполного восстановления заключается в остаточной деформации в γ -фазе. В случае ($\beta+\gamma$) сплава Co-Ni-Al с объемной долей γ -фазы около 7% обнаружено восстановление формы более, чем на 83 % [77].

На монокристаллах из сплавов Co-Ni-Al получены ЭПФ и сверхэластичность [81-84]. Величина ЭПФ зависит от типа деформации, ориентации монокристалла и количества второй фазы. Так в сплаве $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ при сжатии вдоль направления [001] возвращаемая степень деформации 3,7%, а при растяжении 6,1% [83, 84].

На рис. 1.32 показаны кривые намагниченности в зависимости от температуры при напряженности поля $H=500$ Тл для однофазного сплава $\text{Ni}_{33,5}\text{Co}_{38,5}\text{Al}_{28}$ [56], ход кривой намагниченности подобен сплаву Ni_2MnGa МУЭПФ.

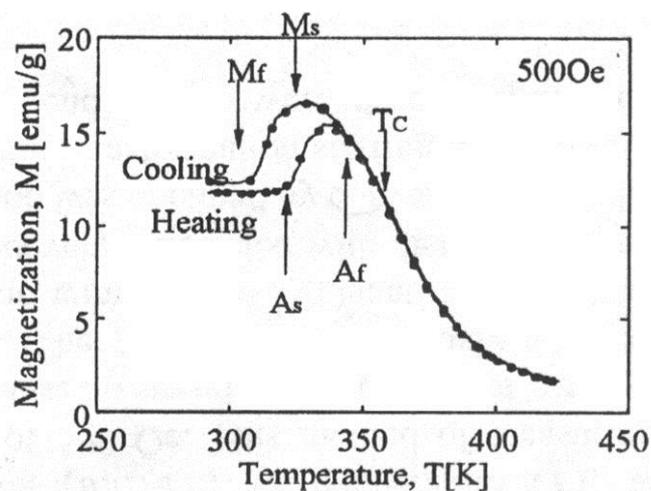


Рисунок 1.32. Намагниченность в зависимости от температуры для однофазного сплава $\text{Ni}_{33,5}\text{Co}_{38,5}\text{Al}_{28}$ [56].

На рис. 1.33 показаны электронно-микроскопические снимки сплава $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ после различных температур отжига [79]. Перед отжигом была проведена обработка для растворения γ -фазы при 1623 К (1350°C) от 10 до 30 мин. Согласно фазовой диаграмме, сплав должен иметь однофазную структуру. Очень маленькая часть γ -фазы появляется вдоль границ β -зерен при отжиге

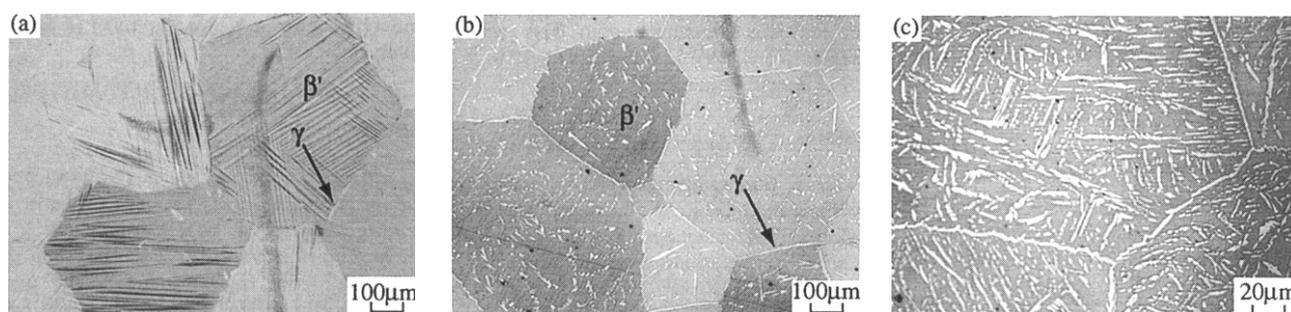


Рисунок 1.33. Электронно-микроскопические снимки сплава $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$, отожженного при различных температурах [79]: а – 1673 К (1300°C) 30 мин., б – 1473 К (1200°C) 1 ч., в – 1273 К (1000°C) 3ч.

1573 К (1300°C) в течение 30 мин (рис. 1.33а). После отжига 1473 К (1200°C) в течение 1 часа зерна β -фазы почти полностью окружены γ -фазой (рис. 1.33б). Тонкая прослойка γ -фазы может быть использована, чтобы улучшить ковкость β -сплавов, как уже отмечалось для Ni-Al-Fe β -сплавов [85]. Хотя отжиг при 1273 К (1000°C) в течение 3 часов приводит к увеличению объема включений γ -фазы, почти все выделения γ -фазы появляются в β -зерне, а не на границах зерна (рис. 1.33в). Такой контроль микроструктуры на основе термомеханической обработки может использоваться для того, чтобы улучшить не только механические свойства, но также свойства памяти формы двухфазных $\beta+\gamma$ -сплавов Co-Ni-Al.

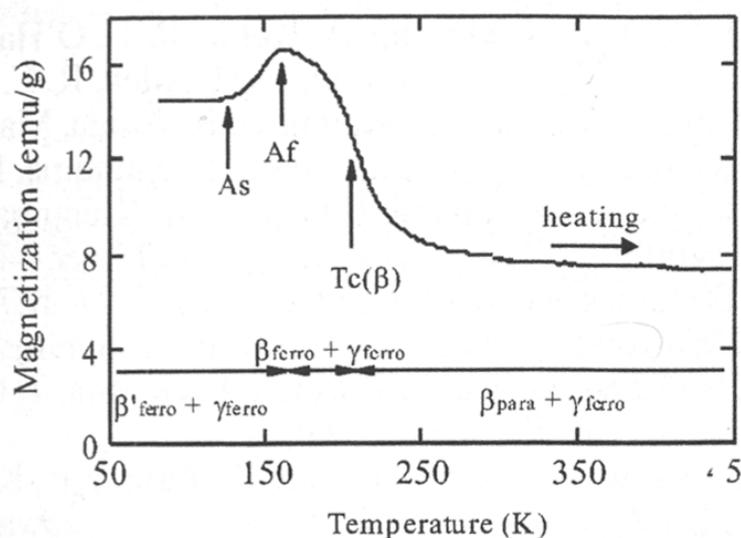


Рисунок 1.34. Намагниченность в зависимости от температуры для сплава $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ ($H = 500 \text{ Тл}$) [79]

На рис. 1.34 приведена кривая М-Т при 500 Тл сплава $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$, после отжига при 1373 К (1100°C) в течение 24 часов. При нагреве намагниченность

увеличивается с увеличением температуры от A_s до A_f , а затем уменьшается монотонно в области температур между 173K (-100°C) и 223K (-50°C), и происходит насыщение до предела около 7 emu/g при температуре выше 250K (-23°C). Такое изменение намагниченности происходит в результате обратного мартенситного превращения и магнитного превращения от ферромагнитного к парамагнитному состоянию, а высокий уровень намагниченности, остающийся при температуре выше 250 K, вызывается сосуществованием с ферромагнитной γ -фазой. Температура Кюри β -фазы в этом сплаве около 207 K (-66°C), а определенная методом ДСК температура $M_s = 133$ K (-140°C). Содержание Al и Ni β -фазы в этом сплаве, измеренное методом EDX, составило 31 ат.% и 34,8 ат.% соответственно. Температуры T_c и M_s β -фазы в двухфазном сплаве находятся в общем согласии с фазовой диаграммой, определенной в однофазных β -сплавах [79]. Этот факт предполагает, что температуры T_c и M_s увеличиваются с увеличением температуры отжига. Сплав $Co_{38}Ni_{34}Al_{28}$, закаленный после отжига при 1473 K (1200°C) в течение 1 часа, имеет температуры $T_c = 263$ K (-10°C) и $M_s = 217$ K (-56°C), соответственно [79].

1.6 Постановка задачи исследования

Анализ литературных данных показывает, что сплавы Ni-Al с термоупругим мартенситным превращением могут использоваться в качестве кандидата с ВТЭПФ. Однако для получения таких материалов необходимо разрешить ряд проблем: повысить пластичность материалов и стабильность термоупругого МП. Высокая хрупкость в крупнозернистом состоянии и старение в температурном интервале МП препятствуют в стабильности проявления ВТЭПФ.

Решить проблему низкой пластичности можно путем измельчения зерна с помощью спиннингования расплава на вращающийся металлический барабан. Спиннингование расплава позволяет получить пересыщенное состояние сплавов с

высокой растворимостью элементов, и тем самым избежать образование второй фазы $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$ в мартенситных сплавах Ni-Al и увеличить температуры МП. Уменьшение размера зерна так же может привести к уменьшению температур МП.

С помощью дополнительного легирования сплавов Ni-Al можно повлиять на температурно-концентрационную область существования упорядоченных фаз типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) и A_2B (Ni_2Al), которая в двойных сплавах Ni-Al совпадает с областью термоупругого МП. Важно выбрать такие легирующие элементы, которые позволят сохранить высокие температуры МП, снизить объёмную долю выделяющихся фаз типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) и A_2B (Ni_2Al) вплоть до полного подавления старения. Наибольший интерес в качестве легирующих элементов представляют Co, Cr, Si. Кобальт замещает атомы никеля [14] и заметно расширяет область гомогенности β -области в тройной системе Ni-Co-Al [18], кремний выступает в качестве аналога алюминия [15], хром может замещать атомы алюминия и никеля [17].

Замещение половины Ni кобальтом в мартенситных сплавах Ni-Al переводит их из парамагнитного в ферромагнитное состояние с сохранением эффекта термоупругости. Сплавы Co-Ni-Al рассматриваются в качестве возможного аналога сплава Ni_2MnGa , который под действием внешнего магнитного поля значительно изменяет свою форму за счет переориентации двойников в мартенсите (при этом обратимая деформация монокристаллов может достигает 6%). Однако в литературе не исключают возможность получения такого эффекта и на поликристаллических образцах. Полагают, что для этого необходимо создать текстурованное состояние.

Основной целью настоящей работы являлось изучить влияние легирования и измельчения зерна на структурные и фазовые превращения в мартенситных сплавах на основе Ni-Al и связанные с ними эффекты памяти формы. При этом в качестве метода синтеза образцов выбран способ спиннингования расплава на вращающийся металлический барабан.

Глава 2

Материалы и методы проведения экспериментов

2.1 Материалы, их получение и обработка

2.1.1 Материалы

В работе было изучено три группы сплавов.

Первая группа. Двойные β -сплавы Ni-Al с разным содержанием Ni были использованы для анализа влияния концентрации Ni на температуру МП, структуру, устойчивость мартенсита к старению. Составы сплавов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Химический состав исследуемых сплавов Ni-Al

Обозначение сплава	Состав, ат.%		Состав, мас.%	
	Ni	Al	Ni	Al
Ni _{62,5} Al _{37,5}	62,5	37,5	78,39	21,61
Ni ₆₄ Al ₃₆	64	36	79,46	20,54
Ni ₆₅ Al ₃₅	65	35	80,16	19,84
Ni ₆₆ Al ₃₄	66	34	80,86	19,14

Вторая группа сплавов. Сплавы Ni-Al легированные Co, Si и Cr, чтобы изучить влияние легирующих элементов на стабильность мартенситного превращения и выделение фаз типа A₅B₃ (Ni₅Al₃) и A₂B (Ni₂Al). Составы сплавов приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Химический состав исследуемых сплавов Ni-Al-X

Обозначение сплава	Состав, ат.%					Состав, мас.%				
	Ni	Al	Co	Si	Cr	Ni	Al	Co	Si	Cr
Ni ₅₆ Al ₃₄ Co ₁₀	56	34	10	-	-	68,57	19,14	12,29	-	-
Ni ₆₄ Al ₃₄ Si ₂	64	34	-	2	-	79,41	19,4	-	1,19	-
Ni ₆₄ Al ₃₂ Cr ₄	64	32	-	-	4	77,81	17,88	-	-	4,31

Введение кобальта, кремния или хрома в качестве третьего (легирующего) компонента для мартенситных никель-алюминиевых сплавов было выбрано из следующих соображений. Кобальт замещает никель в обеих подрешетках упорядоченной В2-решетки и снижает стремление сверхстехиометрических атомов никеля к упорядочению в подрешетке алюминия [14] и заметно расширяет область гомогенности β -фазы в тройной системе Ni-Co-Al [18]. Кремний в никель-алюминиевых сплавах играет роль аналога алюминия, замещая его атомы в В2-решетке [15]. Существует мнение [86], что кремний способствует появлению и росту частиц со сверхструктурой Ni_2Al . Хром, в пределах своей растворимости, может замещать как атомы алюминия, так и атомы никеля [17].

Третья группа сплавов. Сплавы Co-Ni-Al (табл. 2.3). Данные сплавы были выбраны, для того чтобы рассмотреть новый класс сплавов с эффектом памяти формы, у которых может появиться эффект магнитодеформации, вызванной приложением внешнего магнитного поля [56, 77, 78, 81], впервые об этом было сообщено японскими исследователями [56, 78].

Таблица 2.3. Химический состав исследуемых сплавов Co-Ni-Al

№	Обозначение сплава	Состав, ат.%			Состав, мас.%		
		Co	Ni	Al	Co	Ni	Al
1	$Co_{37}Ni_{34}Al_{29}$	37	34	29	43,98	40,24	15,78
2	$Co_{38}Ni_{33}Al_{29}$	38	33	29	45,16	39,06	15,78
3	$Co_{39}Ni_{32}Al_{29}$	39	32	29	46,35	37,87	15,78
4	$Co_{38}Ni_{34}Al_{28}$	38	34	28	44,88	39,99	15,14
5	$Co_{38}Ni_{32}Al_{30}$	38	32	30	45,45	38,12	16,43
4'	$Co_{38}Ni_{34}Al_{28}$	38	34	28	44,88	39,99	15,14
7	$Co_{37}Ni_{35}Al_{28}$	37	35	28	43,70	41,16	15,14
8	$Co_{38}Ni_{35}Al_{27}$	38	35	27	44,59	40,90	14,51
9	$Co_{37}Ni_{36}Al_{27}$	37	36	27	43,42	42,07	14,51
10	$Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$	36	36	28	40,34	40,17	19,49

Составы сплавов выбраны опираясь на имеющиеся в литературе исследования. Согласно рис. 1.26, рис. 1.27 и рис. 1.28 [56, 57, 80] температуры мартенситного превращения (МП) и точка Кюри T_c довольно резко зависят от состава сплава. Поэтому, было выбрано 9 составов сплавов (см. табл.2.3) с шагом легирующих элементов 1 ат.%, чтобы определить нужный состав с температурами МП выше $T_{комн.}$ и T_c близкой или выше температуры перехода мартенсит-аустенит. На рис. 2.1а треугольником показана область составов, исследуемых Co-Ni-Al сплавов, а на рис. 2.1б схематично нанесены составы сплавов и можно будет проследить как повлияет на МП и T_c изменение легирующих элементов на 1 ат. %.

Составы сплавов 4 и 4' одинаковы, связано это с тем, что в данной группе сплавов было сделано две плавки: 1-серия сплавы: 1, 2, 3, 4, 5; 2-серия: 4', 7, 8, 9, 10.

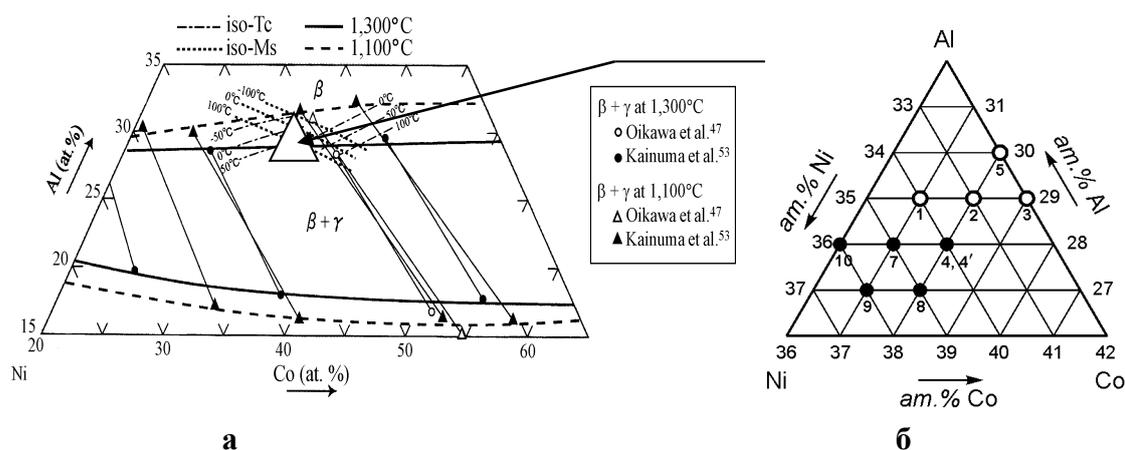


Рисунок 2.1. Составы исследованных сплавов №1 - №10 (ат.%), нанесенные на фрагмент диаграммы Co-Ni-Al [57].

2.1.2 Получение образцов. Термическая обработка

Цилиндрические отливки диаметром 8 мм и массой 30 г каждый получены разливкой в медную изложницу на холодном медном поду после тройного электродугового переплава в атмосфере гелия из химически чистых шихтовых

материалов (мас. %): Ni-99,99; Co-99,98; Al-99,995, Si 99,999; Cr-99,7. Химический состав контролировался по угару, который не превышал для всех сплавов 0,2 мас.%.

Литые слитки всех сплавов подвергли гомогенизирующему отжигу в воздушной атмосфере при 1200°C, 5 ч., закалка в воде. В связи с тем, что все исследуемые сплавы являются жаростойкими, выполнение всех термообработок на воздухе вполне оправдано. Закаленные слитки были разрезаны электроискровым методом на заготовки для оптической металлографии и фольги толщиной $\approx 0,3$ мм для электронной микроскопии.

Вырезанные из центральной части каждого слитка кусочки массой ~ 5 г были переплавлены методом спиннингования расплава в вакуумированной камере на вращающийся со скоростью 30 м/с стальной барабан (скорость кристаллизации оценивалась величинами $10^4 - 10^5$ град/сек) в ленточные образцы сечением 2 мм на 30 мкм. Образцы были получены сотрудниками Института физики металлов УрО РАН к.ф.-м.н. Поповым Александром Гервасьевичем и к.ф.-м.н. Габаем Александром Моисеевичем (выражаю им благодарность за изготовленные образцы).

2.2 Методы проведения экспериментов

2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования тонких фольг на просвет проводили с помощью электронного микроскопа JEM-200СХ. Фольги готовили электролитической полировкой в ортофосфорном, хлорно-уксусном или метаноловом стандартных электролитах.

2.2.2 Оптическая металлография

Металлографические исследования структуры сплавов в закаленном и охлажденном с печью состояниях выполняли на микроскопе “Эпитип” при увеличении 200 и 400 крат на химически протравленных в реактиве Марбле шлифах.

2.2.3 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурное исследование было выполнено на рентгеновской установке Дрон-4 с медным катодом в излучении $K_{\alpha 1,2}$.

2.2.4 Измерение микротвердости

Измерение микротвёрдости проводились на приборе ПМТ - 3 (ГОСТ 9450 - 76) при нагрузке 0,5Н на нетравленных металлографических шлифах как монолитных образцов (после литья и после закалки), так и на поперечных сечениях ленточек (после БЗР). Значение твердости образцов было определено, как среднеарифметический результат не менее 5 измерений, ошибка составляла ~1%.

2.2.5 Метод резистометрии

Оценка критических температур мартенситного превращения и температур других фазовых превращений в ленточных образцах выполнялась методом

резистометрии - одним из традиционных методов определения температур фазовых переходов и кинетики фазовых превращений в металлических сплавах [87]. Резистометрические исследования ленточных образцов проводились потенциометрическим методом измерения электросопротивления на экспериментальной лабораторной установке (рис. 2.2), разработанной и изготовленной Валиуллиным А.И. Температурные зависимости электросопротивления образцов измерялись в процессе их нагрева и

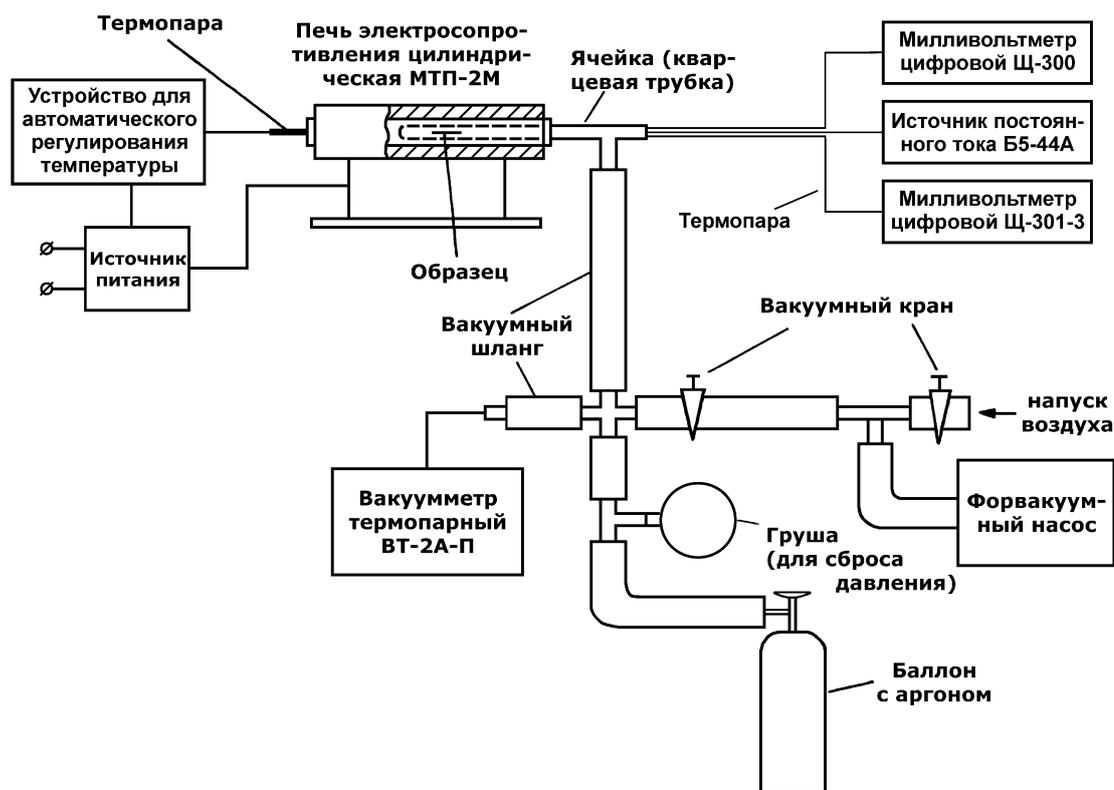


Рисунок 2.2. Принципиальная схема установки для исследования электросопротивления быстрозакристаллизованных из расплава ленточных образцов.

охлаждения со скоростью 5 град/мин (если это не оговаривается отдельно). На данной лабораторной установке можно выполнять несколько режимов измерений:

1. *Измерения в защитной атмосфере при температурах от $+20^{\circ}\text{C}$ до $+1200^{\circ}\text{C}$.* Для чего была сконструирована измерительная ячейка из кварца, в нее помещался образец, к которому подводились измерительные провода, рядом размещалась термопара ТХА. С помощью контактной сварки образец

припаивался к проводам. При помощи форвакуумного насоса откачивался воздух, затем подавался инертный газ (аргон, гелий).

2. *Измерения в защитной атмосфере при температурах от жидкого азота до +400°C.* Конструкция измерительной ячейки, аналогичной предыдущей, была доработана для измерений при отрицательных температурах. Доработка заключалась в следующем, на кварцевую ячейку надевался массивный медный кожух, затем измерительная ячейка опускалась в жидкий азот. Медный кожух служил для создания равномерного температурного градиента в измерительной части ячейки. Скорость охлаждения задавалась степенью опускания ячейки в азот. Термопара медь/константант.
3. *Измерения в воздушной атмосфере при температурах от +20°C до +800°C.* Данная ячейка была сделана для измерений с высокой скоростью нагрева образца. Дело в том, что предыдущие измерительные ячейки имели массивный кварцевый кожух, что давало заметную инертность в прогреве всей ячейки и образца, в частности. Конструкция ячейки аналогична первому варианту, за тем лишь исключением, что отсутствует кварцевый кожух. Термопара ТХА.

При проведении эксперимента синхронно через каждую минуту фиксировалось 3 показания: время замера, потенциал на выходе ТХА термопары и потенциал на концах образца (последний замеряется дважды с переключением направления измерительного тока). Для решения поставленной задачи абсолютные значения электросопротивления образца не важны, поэтому в качестве основной характеристики выбрано относительное изменение электросопротивления $\Delta R_{\text{отн}} = [(R_t - R_0)/R_0] \times 100, \%$, где R_t – электросопротивление образца при температуре замера; R_0 – электросопротивление образца при комнатной температуре перед началом испытаний. С компьютерной поддержкой первичные экспериментальные данные пересчитывались в величины $\Delta R_{\text{отн}} (\%)$, $t(^{\circ}\text{C})$ и τ (мин.), по которым строились графики $\Delta R_{\text{отн}} (\%) = f(T)$ (рис. 2.3). Ошибка определения $\Delta R_{\text{отн}}$ не превышала 0,3%, $\tau \sim \pm 1$ сек., $t \sim \pm 3^{\circ}\text{C}$.

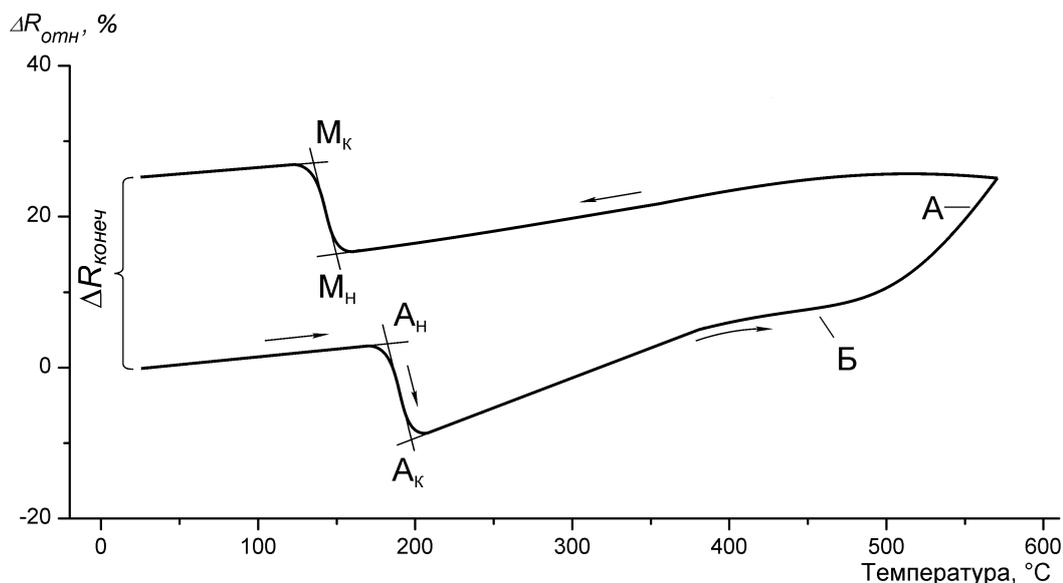


Рисунок 2.3. Схема обмера экспериментальной кривой $\Delta R_{отн}(\%) = f(T, ^\circ C)$

2.2.5.1 Методика анализа политермических зависимостей относительного электросопротивления

Анализ кривых относительного электросопротивления выполнен с учетом следующих соображений (см. рис. 2.3). В случае отсутствия каких-либо превращений в исследуемом сплаве наблюдается линейный температурный ход относительного электросопротивления образца. Любые отклонения связаны с развитием в образце в процессе нагрева или охлаждения фазовых или внутрифазовых превращений, которые сопровождаются изменением электросопротивления образца. Используемый метод исследования таких превращений очень чувствителен к изменению количества дефектов кристаллической решетки, по размерам коррелирующих с размером свободного пробега электронов проводимости [87]. В первую очередь это точечные дефекты, включая элементы замещения, а также линейные и двумерные дефекты (дислокации, дефекты упаковки, границы микродвойников и др.). Особенно метод эффективен при исследовании кинетики начальных стадий распада

пересыщенных твердых растворов, термоупругого мартенситного превращения, отжига точечных дефектов.

Для β -сплавов Ni-Al характерно значительное различие удельных электросопротивлений $L1_0$ -мартенсита и B2-аустенита: удельное электросопротивление $L1_0$ -мартенсита больше, чем удельное электросопротивление B2-аустенита. Поэтому вовремя МП перестройка кристаллической структуры материала сопровождается появлением перегибов на температурных зависимостях электросопротивления, которые при термоупругом обратимом МП образуют характерную петлю гистерезиса. Методом касательных определялись критические температуры мартенситного превращения: A_n - температура начала превращения $L1_0 \rightarrow B2$; A_k - температура конца превращения $L1_0 \rightarrow B2$; M_n - температура начала превращения $B2 \rightarrow L1_0$; M_k - температура конца превращения $B2 \rightarrow L1_0$ (см. рис. 2.3).

Для мартенситных Ni-Al сплавов существует экспериментальный материал [31, 44, 88, 89], который позволяет по температурному поведению электросопротивления предполагать развитие в сплаве того или иного процесса. Так, распад пересыщенного никелем $L1_0$ -мартенсита или B2-аустенита с образованием частиц фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) (сверхструктурная фаза типа A_5B_3 обладает высоким удельным электросопротивлением [31]) сопровождается ростом относительного электросопротивления [44] образца (рис. 2.3, участок кривой электросопротивления - А). Напротив, выделение обогащенной никелем фазы типа A_2B (Ni_2Al) заметно обедняет B2-матрицу по никелю [31], что отражается на снижении кривой электросопротивления (рис. 2.3, участок кривой электросопротивления - Б).

2.2.5.2 Методика анализа изотермических зависимостей относительного электросопротивления

Решающий вклад в понижение стабильности высокотемпературного эффекта памяти формы (ВТЭПФ) Ni-Al мартенсита вносит его стремление к диффузионному распаду. Поэтому большим циклом исследований явилось изучение кинетики распада как на стадии пересыщенного L1₀-мартенсита, так и на стадии пересыщенного B2-аустенита. Если дальнейшие стадии распада хорошо фиксируются электронно-микроскопически (1-10 суток выдержки при разных температурах [36, 40, 90]), то ранние стадии распада четко определяются и оцениваются при изотермическом измерении электросопротивления закаленного образца [88, 91]. В работе выполнены подробные замеры $\Delta R_{отн}$ БЗР образцов сплавов Ni₆₅Al₃₅ и Ni₅₆Al₃₄Co₁₀ в процессе их изотермических пятичасовых выдержек при температурах от 200^oC до 780^oC с шагом 20-40^oC. Так как сплавы высоко жаростойкие и слабо окисляются при нагреве, измерительную ячейку (без защитной кварцевой трубки) при этих измерениях помещали в предварительно нагретую на нужную температуру трубчатую печь. Это позволило прогреть образец до температуры отжига достаточно быстро за 2-3 минуты.

Анализ получаемых изотермических зависимостей (рис. 2.4) основывался на тех же положениях, что и при анализе политерм. В стабильном сплаве при

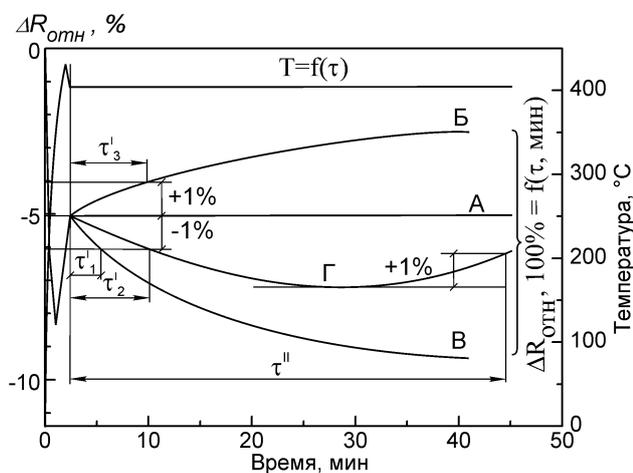


Рисунок 2.4. Схема обмера изотерм $\Delta R_{отн}(\%)=f(\tau, \text{мин})$ для БЗР ленточных образцов.

изотермической выдержке не должно происходить каких-либо процессов, сопровождающихся изменением его электронной проводимости, поэтому изотерма $\Delta R_{\text{отн}} (\%) = f (\tau, \text{мин})$ должна представлять собой горизонтальную прямую (рис. 2.4, участок кривой электросопротивления - А). Любое отклонение от горизонтального хода будет свидетельствовать о протекании какого-то превращения, влияющего на электронную проводимость сплава, а наклон кривой, с определенным допуском, - об интенсивности этого процесса. В общем случае выделение частиц новой фазы при старении закаленного на пересыщенный твердый раствор сплава может сопровождаться как увеличением, так и уменьшением электросопротивления образца. Это зависит от соотношения абсолютных значений удельного электросопротивления новой (выделяющейся) и старой (матричной) фаз; от степени обеднения матричной фазы; от появления или релаксации микронапряжений на межфазной границе при формировании когерентных границ и при срыве когерентности и т.д. В нашем конкретном случае мы учитывали литературные данные [31, 44], согласно которым появление частиц стабильной фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) в B2- или $L1_0$ -матрице сопровождается весьма интенсивным ростом электросопротивления сплава (рис.2.4, участок кривой электросопротивления - Б), а образование дисперсных частиц метастабильной фазы типа A_2B (Ni_2Al) – также интенсивным, но снижением электросопротивления (рис.2.4, участок кривой электросопротивления - В). Когда выделение одной фазы (A_2B), сопровождающееся с падением электросопротивления, может смениться со временем выделением другой фазы (A_5B_3), происходящее с ростом электросопротивления, тогда измерение электросопротивления будет выглядеть как показано на рис.2.4, участок кривой электросопротивления – Г.

На экспериментальных кривых были измерены и внесены в таблицы (глава 4) и ряд других характеристик, позволяющих оценивать кинетику, направление и полноту фазовых превращений в стареющих сплавах:

$\Delta R_{\text{отн}}^{\text{начало}}$ - относительное электросопротивление образца в момент окончания прогрева до температуры отжига;

$\Delta R_{\text{отн}}^{\text{конец}}$ - относительное электросопротивление образца при температуре отжига в момент его окончания;

$(\Delta R_{\text{отн}}^{\text{конец}} - \Delta R_{\text{отн}}^{\text{начало}})$ - величину, характеризующую степень распада твердого раствора за 5 часов отжига.

При охлаждении с печью образца после каждой изотермической выдержки для этого образца строили кривую зависимости $\Delta R_{\text{отн}} (\%) = f(T, ^\circ\text{C})$, при анализе которой измеряли следующие характеристики:

$\Delta R_{\text{конец}} = [(R_{\text{конец}} - R_0)/R_0] \times 100, \%$ - изменение относительного электросопротивления образца после нагрева/охлаждения, по отношению к исходному; где $R_{\text{конец}}$ - конечное электросопротивление образца по окончании испытания (нагрева/охлаждении), R_0 - электросопротивление образца при комнатной температуре перед началом испытаний.

$M_{\text{н}}$ – температура начала мартенситного превращения $B2 \rightarrow L1_0$;

$M_{\text{к}}$ – температура конца мартенситного превращения $B2 \rightarrow L1_0$;

$(\Delta R_{\text{отн}}^{M_{\text{н}}} - \Delta R_{\text{отн}}^{M_{\text{к}}})$ – изменение относительного электросопротивления образца из-за мартенситного превращения;

2.2.5.3 Методика построения диаграмм изотермического распада

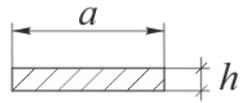
При анализе кинетики и стадийности распада пересыщенных твердых растворов большую помощь могут оказать экспериментальные диаграммы изотермического распада. Обычно строятся две кривые в координатах T - $\lg t$ (температура-время): первая определяет начало распада, а вторая – его окончание. Количество второй фазы при построении таких диаграмм определяют структурным, рентгеноструктурным или магнитным методами. Для исследуемых сплавов подобных диаграмм распада в литературе не найдено. Попытка привлечения для этой цели результатов электронно-микроскопических исследований исследуемых сплавов оказалась неудачной из-за невозможности

определения количества второй фазы (Ni_5Al_3 или Ni_2Al) на начальных стадиях распада.

Напротив, эксперименты, представленные в настоящей работе, свидетельствуют о высокой чувствительности резистометрии, особенно на начальных стадиях распада. Так, например, когда резистометрия уже фиксирует заметный распад и изменение $\Delta R_{отн}$ на 1-2%, с помощью электронной микроскопии второй фазы обнаружить еще не удастся. Последнее не позволяет ввести прямой количественный параметр степени распада – по количеству (объему) второй фазы. В настоящей работе для построения кривых начала распада быстрозакристаллизованных из расплава (БЗР) сплавов Ni-Al условно принято изменение $\Delta R_{отн}$ на $\pm 1\%$. С помощью экспериментальных графиков $\Delta R_{отн}(\%) = f(\tau, \text{мин.})$ определялось время достижения такого изменения величины $\Delta R_{отн}$ при каждой температуре отжига, причем время отсчитывалось от момента прогрева образца до температуры отжига (рис. 2.4, время - $\tau'_1, \tau'_2, \tau'_3$). В тех случаях, когда в процессе отжига конкурируют два механизма распада (рис.2.4, участок кривой электросопротивления - Γ), для такого отжига определялись две точки: время достижения изменения $\Delta R_{отн}$ на $\pm 1\%$ при первом механизме распада - τ'_2 , и время достижения изменения $\Delta R_{отн}$ на $\pm 1\%$ по отношению к положению экстремальной точки на кривой при втором механизме - τ'' . Второе время также отсчитывается от момента прогрева образца (рис. 2.4, время - τ'').

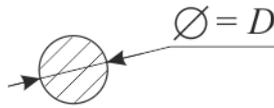
2.2.6 Методика расчета степени восстановления формы

Степень проявления эффекта памяти формы можно определить с помощью традиционного метода контролируемого изгиба ленточек [92, 93]. Первоначально, в B2-аустенитном состоянии, выпрямленные ленточки с точно замеренной толщиной h (рис.2.5а) загибают на твердой (металлической) цилиндрической



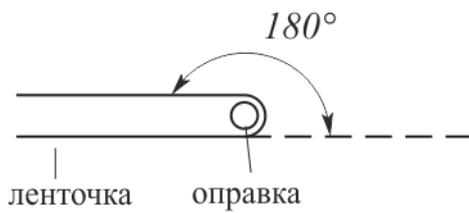
a - ширина ленточки;
 h - толщина ленточки.

а



- цилиндрическая оправка;
 D - диаметр.

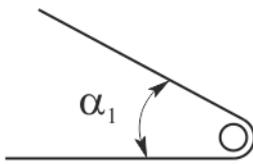
б



$$\epsilon_{\text{полн.}} = \frac{h}{D} \cdot 100, \%$$

$$T = T_{\text{комн.}}$$

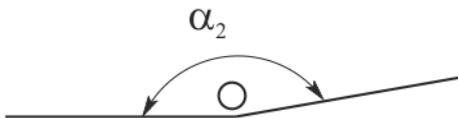
в



$$\epsilon_{\text{исх.}} = \epsilon_{\text{полн.}} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_1}{180}\right), \%$$

$$T = T_{\text{комн.}}$$

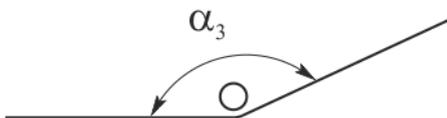
г



$$\epsilon_{\text{остат.}} = \epsilon_{\text{полн.}} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_2}{180}\right), \%$$

$$T > A_{\text{к}}$$

д



$$\epsilon_{\text{возвр.}} = \epsilon_{\text{полн.}} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_3}{180}\right), \%$$

$$T < M_{\text{к}}$$

е

Рисунок 2.5. Схема методики оценки эффекта памяти формы изгибом ленточек

оправке определенного диаметра $D=2r$ (рис. 2.5б) на 180° (рис.2.5в) в мартенситном состоянии. Величина максимальной деформации материала ленточки на ее внешней поверхности (рис. 2.5в) рассчитывается по простой формуле:

$$\varepsilon_{полн} = \frac{h}{D} \cdot 100, \% \quad (2.1).$$

После снятия нагрузки образец разгибается на угол α_1 , а оставшаяся деформация образца (рис. 2.5г) равна:

$$\varepsilon_{исх.} = \varepsilon_{полн.} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_1}{180}\right), \% \quad (2.2).$$

При отогреве в аустенитную температурную область ($T > A_c$) та часть деформации, которая отвечает за восстановление формы образца ($\varepsilon_{ЭПФ}$), исчезает, при этом образец распрямляется на угол α_2 (рис.2.5д), а остаточная деформация в ленте составляет:

$$\varepsilon_{остат} = \varepsilon_{полн.} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_2}{180}\right), \% \quad (2.3).$$

Величину восстанавливаемой при нагреве деформации ($\varepsilon_{ЭПФ}$) определяют по формуле:

$$\varepsilon_{ЭПФ} = \varepsilon_{исх.} - \varepsilon_{остат} = \varepsilon_{полн.} \cdot \left(\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{180}\right), \% \quad (2.4).$$

Используя оправки разных диаметров, можно посчитать, во-первых, величину $\varepsilon_{ЭПФ}^{max}$, во-вторых, величину $\varepsilon_{полн}^{max}$, при достижении которой образец разрушается.

В случаи если в материале при охлаждении происходит спонтанный эффект обратного запоминания формы или двунаправленный эффект памяти формы, то материал принимает форму с углом изгиба α_3 (рис.2.5е). Величина деформации, которую приобретает материал относительно не деформированного (до изгиба) состояния, равна:

$$\varepsilon_{\text{возвр.}} = \varepsilon_{\text{полн.}} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_3}{180}\right), \% \quad (2.5).$$

Степень восстановления формы (S, %) определялась следующим образом. Полное восстановление формы – это когда деформированный образец (в данном случае, ленточный образец) принимает первоначальную (прямолинейную) форму, которая была до деформации (в частности изгиба). 0 % степени восстановления формы соответствует деформированному состоянию, а 100 %, исходному состоянию. Степень восстановления формы для ленточного образца, подвергнутого изгибной деформации, рассчитывается по формуле:

$$S = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{180 - \alpha_1} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

где: α_1 – угол загиба ленточного образца при $\varepsilon_{\text{исх.}}$;

α_2 – угол разгиба ленточного образца при восстановлении формы при $\varepsilon_{\text{остат.}}$

Степень обратного восстановления формы ($S_{\text{обр}}$, %), если наблюдается спонтанный эффект обратного запоминания формы, рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{обр}} = \frac{\alpha_3 - \alpha_2}{180 - \alpha_1} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

2.2.7 Магнитные измерения

2.2.7.1 Намагниченность. Определение точки Кюри

Магнитные измерения проводились на установке типа магнитные весы Фарадея (**рис.2.6**) (определение намагниченности по силе втягивания образца в неоднородное магнитное поле), изготовленной [94] в Институте физики металлов и предназначенной для измерения намагниченности и магнитной восприимчивости веществ в вакууме в интервале температур от комнатной до +620°C в магнитном поле от -10 до +10кЭ (от -8×10^5 до $+8 \times 10^5$ А/м).

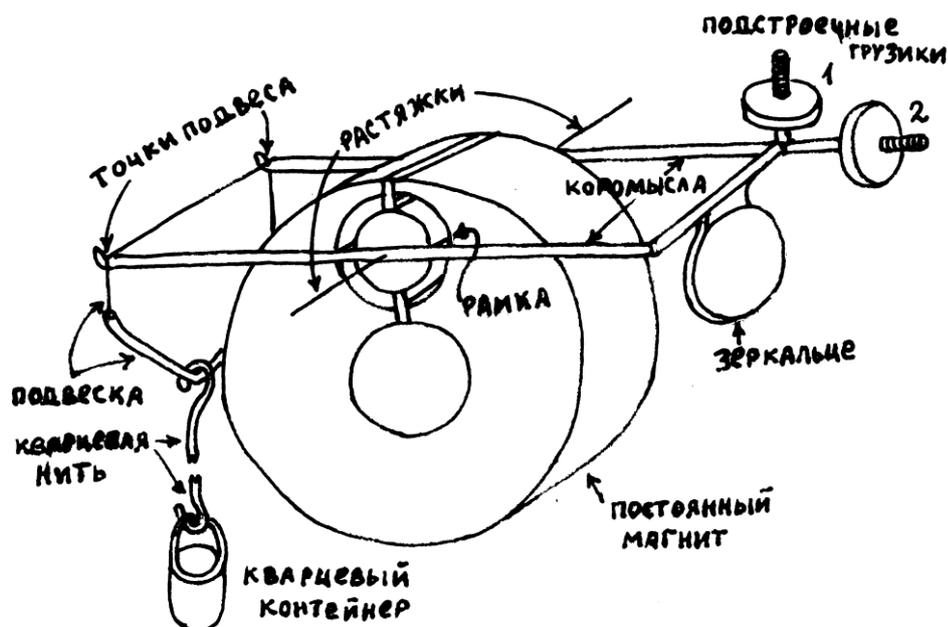


Рисунок 2.6. Схема установки для определения намагниченности [94].

Магнитное поле, создаваемое двумя полюсами специальной формы, направлено в горизонтальной плоскости. Образец в кварцевом контейнере подвешен на кварцевой нити в неоднородном по высоте магнитном поле. Неоднородность составляет 1,86% на 1мм высоты.

Для измерений использовали от 1 до 3 полосок быстрозакристаллизованной из расплава ленты длиной ~5мм, шириной 1-2мм и толщиной 0,02-0,03мм, ориентированных вдоль магнитного поля. Оцененный размагничивающий фактор мал, и поле внутри полосок считалось равным внешнему магнитному полю. Несколько измерений проведены на полосках, предварительно электролитически полированных для удаления с поверхности возможных магнитных загрязнений. Но совпадение результатов измерений на полированных и неполированных полосках показало отсутствие такого загрязнения.

Погрешность измерения удельной намагниченности имела две составляющие:

1) систематическая погрешность (приводит к одинаковому процентному сдвигу всех измерений на одном образце на данной установке) порядка 1%. Эту погрешность нужно учитывать при сравнении измерений на

данной установке для разных образцов или на одном образце с измерениями на других установках.

2) случайная погрешность d_i удельной намагниченности σ_i в магнитном поле H_i (разброс измерений на данной установке на одном образце) определяется выражением:

$$d_i = \sigma_i \sqrt{(0.005)^2 + \left(\frac{0.013}{mH_i\sigma_i} \right)^2}, \quad (2.6), \quad [94]$$

где масса образца m берется в мг, магнитное поле H_i в кЭ, удельная намагниченность σ_i в Гс*см³/г. (Во всех случаях масса образца выбиралась при комнатной температуре в магнитных полях 1кЭ и больше такой, чтобы вторым слагаемым под корнем, по сравнению с первым, можно пренебречь. И в этом случае $d_i/\sigma_i \sim 0.5\%$). Эту погрешность нужно учитывать при сравнении результатов, полученных на одном образце, друг с другом. В частности, именно ее нужно учитывать при определении температуры Кюри. Основная погрешность определяется погрешностью температуры ($\sim 2^\circ$).

Погрешность измерения температуры имела две составляющие: систематическая $\sim 3^\circ\text{C}$ и случайная $\sim 2^\circ\text{C}$. Погрешность дифференциальных измерений (разность температур на образце при смене направления магнитного поля, близких по значению и времени измерения) $\sim 1^\circ\text{C}$. Погрешность измерения магнитного поля датчиком Холла не превышала 0,5%.

Определять температуру Кюри магнитными методами можно разными способами. Наиболее просто определить температуру Кюри по температуре перегиба на температурной зависимости намагниченности, измеренной в фиксированном магнитном поле [95]. Более точным, но трудоемким, считается метод Белова-Аррота (построения зависимостей квадрата намагниченности от отношения магнитного поля к намагниченности для ряда фиксированных температур). Температурой Кюри в этом методе считается температура, при которой линейная аппроксимация кривой проходит через начало координат [95].

Поскольку первый метод не очень точен, а второй требует знания полной кривой намагничивания для каждой температуры, было использовано упрощение

метода Белова-Аррота для определения температуры Кюри, состоящее в том, что линейная аппроксимация кривой заменялась на прямую, проходящую через две точки на этой кривой, соответствующие измерениям в магнитном поле 1кЭ и 0.5кЭ. Для этого в процессе непрерывного нагрева или охлаждения образцов со скоростью $\sim 2^\circ/\text{мин}$ измерение намагниченности производилось циклами, состоящими из двух измерений: измерение в магнитном поле 1кЭ в течение 5с, переход с 1кЭ до 0.5кЭ за время $\sim 20\text{с}$, измерение в магнитном поле 0.5кЭ за время $\sim 5\text{с}$. Период повторения циклов составлял 10мин. Легко оценить, что за время между измерениями в поле 1кЭ и 0.5кЭ температура не изменялась более чем на 1°C . Считая, что эти измерения соответствуют одной (средней) температуре, строилась температурная зависимость отношения $Y(1\text{кЭ})/Y(0.5\text{кЭ})$ и определялась температура, при которой это отношение равно $(1\text{кЭ})^{1/3}/(0.5\text{кЭ})^{1/3} = 2^{1/3} = 1,26$ (согласно термодинамической теории, на которой основан метод Белова-Аррота, при температуре Кюри зависимость намагниченности от магнитного поля приобретает вид $Y(H) \sim Y^{1/3}$ [95]).

2.2.7.2 Измерение дилатации под действием внешнего магнитного поля

Измерение дилатации образцов в виде ленточек или стержней в продольном (относительно длины образца) внешнем магнитном поле было выполнено на лабораторной установке разработанной и изготовленной Владимиром Александровичем Завалишиным (к.т.н., с.н.с. лаборатории механических свойств ИФМ УрО РАН). Установка состоит из панцирного электромагнита с регулируемым межполюсным расстоянием и заменяемыми парами полюсных наконечников (одна из пар имеет центральное отверстие для ввода образца с нагревателем при измерении в продольном поле), системы регулировки тока через электромагнит (тумбовый реостат с переключателем направления тока и амперметром), системы измерения магнитного поля (датчик Холла, стабилизатор

тока датчика Холла, прибор измерения ЭДС Холла), системы поддержания фиксированной или линейно меняющейся температуры (нагреватель, термопара с электрической компенсацией холодного спая, устройство регулирования, прибор измерения ЭДС термопары), системы измерения дилатации (дилатометр, стабилизатор тока датчика Холла дилатометра, прибор измерения ЭДС дилатометра). На рис. 2.7 показана зависимость выходного напряжения датчика дилатометра от величины перемещения.

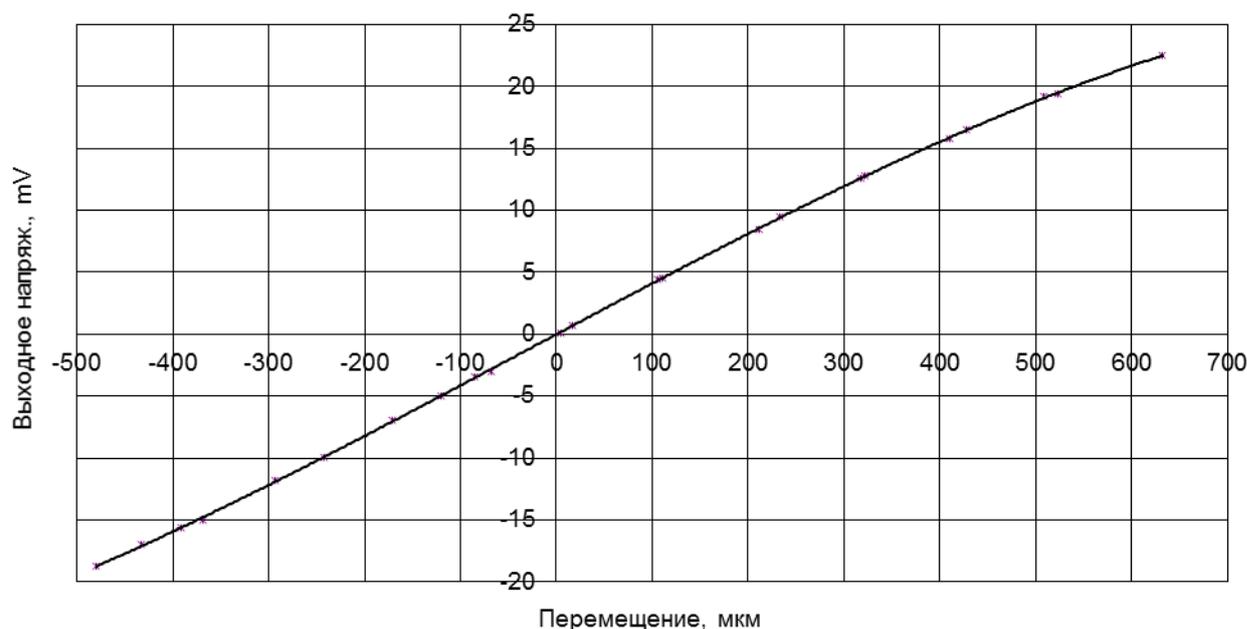


Рисунок 2.7. Характеристика дилатометра (ДХ ПХЭ605 817А №99 $I_x=90$ мА).

Параметры датчика перемещения:

1. Коэффициент преобразования перемещения в напряжение ~ 40 В/м;
2. Диапазон перемещений ± 1 мм;
3. Жесткость ~ 10 грамм-силы/мм;
4. Масса ~ 20 грамм.

Глава 3

Исследование превращений в сплавах Ni-Al и Ni-Al-X (X=Co, Si, Cr).

Изучение ЭПФ

3.1 Структура и фазовый состав сплавов

В настоящей главе исследовано влияние легирования и режимов предварительной термической обработки на кинетику структурных и фазовых превращений в закаленных на мартенсит мелкозернистых сплавах на основе систем Ni-Al и Ni-Al-X (X=Co, Si, Cr) (табл. 2.1, табл. 2.2). Использовали нагрев, термоциклирование и изотермические выдержки. Проведено изучение эффекта памяти формы.

В литом и закаленном в воде от 1200°C, 5 ч., состоянии в структуре сплавов наблюдаются крупные зерна размером от 0,2 до 4 мм в диаметре (см. рис.3.1, 3.2). В большинстве сплавов при охлаждении высокотемпературная аустенитная фаза с решеткой B2 превращается в L1₀-мартенсит с тонкопластинчатой структурой (сплавы Ni₆₄Al₃₆, Ni₆₅Al₃₅, Ni₆₆Al₃₄, Ni₅₆Al₃₄Co₁₀, Ni₆₄Al₃₂Cr₄ и Ni₆₄Al₃₄Si₂). В сплавах Ni₆₆Al₃₄ и Ni₆₄Al₃₂Cr₄ границы зерен оторочены мелкими глобулярными частицами γ'-фазы на основе интерметаллида Ni₃Al, количество которой не превышало 5 % объемной доли. На рис.3.1 и 3.2 внутри зерен видна тонкопластинчатая мартенситная структура. Единственный сплав Ni_{62,5}Al_{37,5} при комнатной температуре сохраняет B2-аустенитную структуру. В сплаве Ni₆₄Al₃₆, имеющем невысокие температуры мартенситного превращения в литом КЗ состоянии [9], наблюдаются участки аустенита (рис.3.1а, д). В зернах маленького размера (0,2-0,5) мм наблюдается только один пакет плоскопараллельных мартенситных пластин (рис.3.1а). В зернах более 1 мм уже формируется несколько разориентированных пакетов (рис. 3.1б, в; рис.3.2б, в). В большинстве случаев внутри мартенситной пластины микродвойникования не обнаружено. В

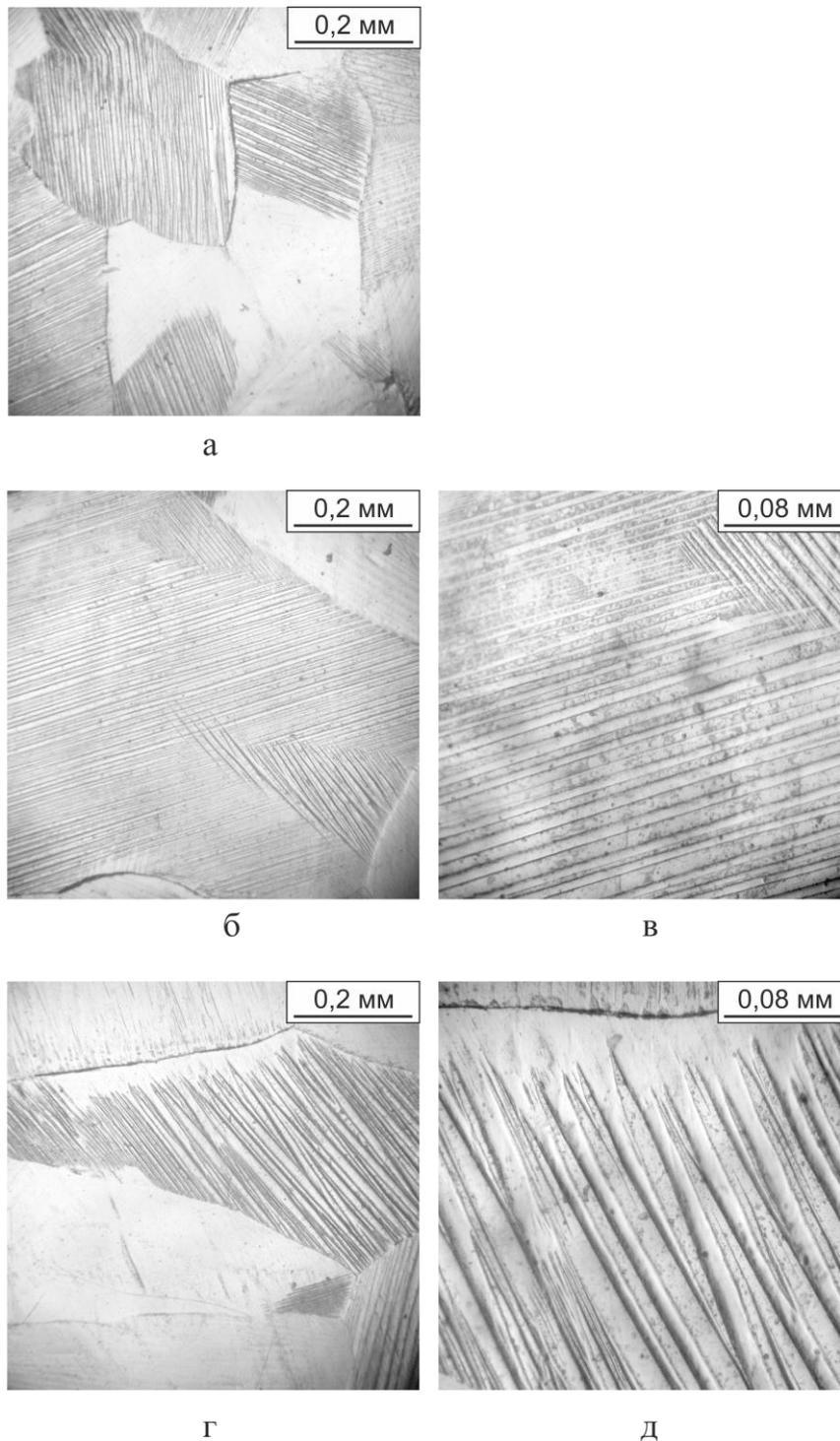


Рисунок 3.1. Структура литого крупнозернистого сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ после гомогенизирующего отжига 1200°C , 5 ч. закалка в воде.

отдельных случаях можно встретить мартенситные пластины с внутренним микродвойникованием (рис.3.2а).

После скоростной кристаллизации методом спиннингования расплава на вращающийся стальной барабан исходный размер зерна уменьшается примерно в 1000 раз (с 0,2-4 мм до 0,5-4 мкм) до мелкозернистого состояния [96]. Почти все

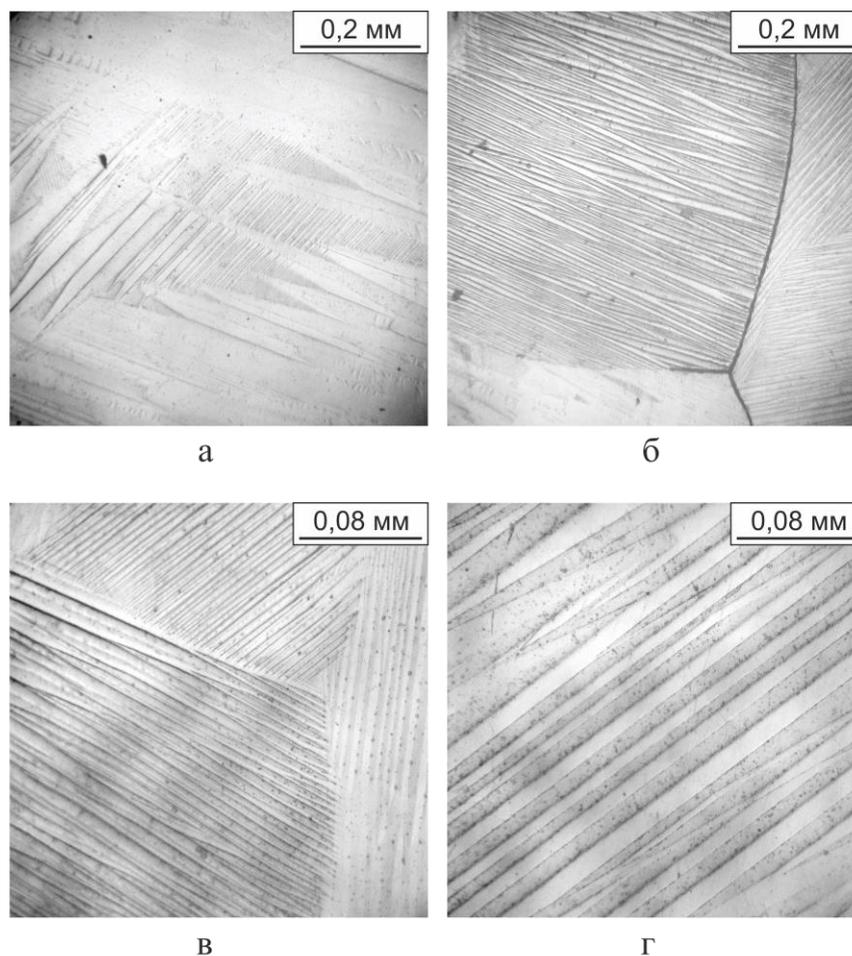


Рисунок 3.2. Структура литого крупнозернистого сплава $Ni_{65}Al_{35}$ после гомогенизирующего отжига $1200^{\circ}C$, 5 ч. закалка в воде.

сплавы, за исключением сплава $Ni_{62,5}Al_{37,5}$, переходят в однофазное мартенситное $L1_0$ -состояние с разной степенью пересыщения по никелю (кобальту) [88, 90, 97]. Сплав $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ остается в метастабильном аустенитном состоянии и имеет характерный «твидовый» контраст на электронно-микроскопических фотографиях (рис. 3.3а).

Микроструктура $L1_0$ -мартенсита в БЗР состоянии в исследуемых сплавах достаточно разнообразна (рис. 3.3б-г, 3.4 и 3.5). В целом, все структуры представляют собой пакеты плоскопараллельных мартенситных пластинок с чистыми прямолинейными границами соприкосновения [97]. Как показывают микродифракционные картинки, получаемые с таких микроучастков, эти пластинки всегда (по крайней мере, во всех встречающихся в данной работе случаях) находятся во взаимно двойниковой ориентации с плоскостью

двойникования – $\{111\}_{L_{10}}$, наиболее плотноупакованной в ГЦТ решетке (рис. 3.4е). В отличие от КЗ состояния, в МЗ структуре, возникающей при БЗР, обычно формируется мартенситный пакет тонких пластин только одной ориентировки

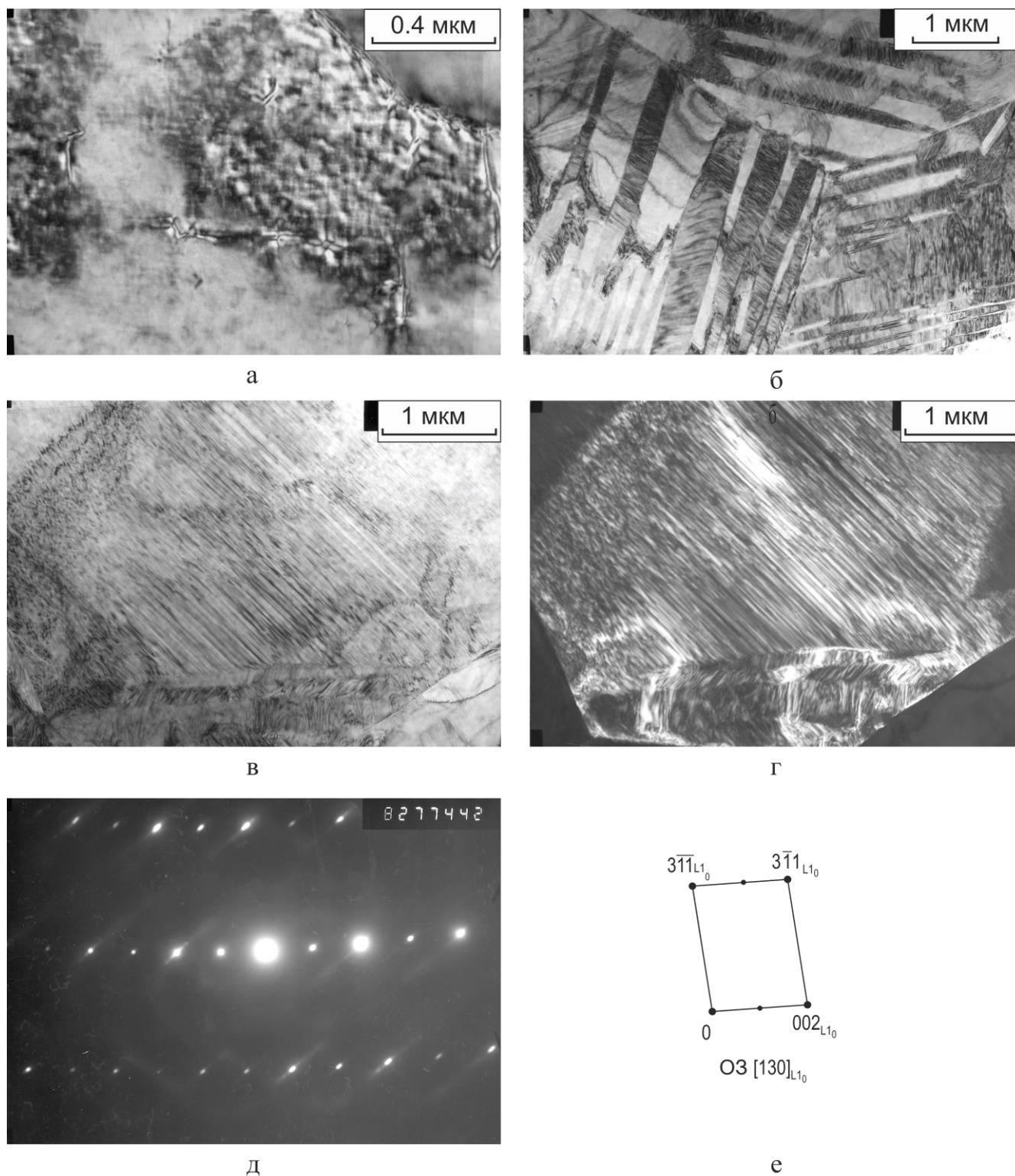


Рисунок 3.3. Исходная структура БЗР- сплавов $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ (а) и $Ni_{64}Al_{36}$ (б-е): а, б, в - светлопольные изображения БЗР-сплавов; г - ТП изображение в рефлексе $(00\bar{1})_{L_{10}}$; д - микродифракция с участка (в) и схема её расшифровки (е).

В наиболее пересыщенных по Ni и Co БЗР сплавах $Ni_{65}Al_{35}$, $Ni_{66}Al_{34}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ обычно формируются пакеты разнотолщинных (в интервале 50-150 нм) пластинок, лишенных внутреннего микродвойникования (рис. 3.4). Иногда

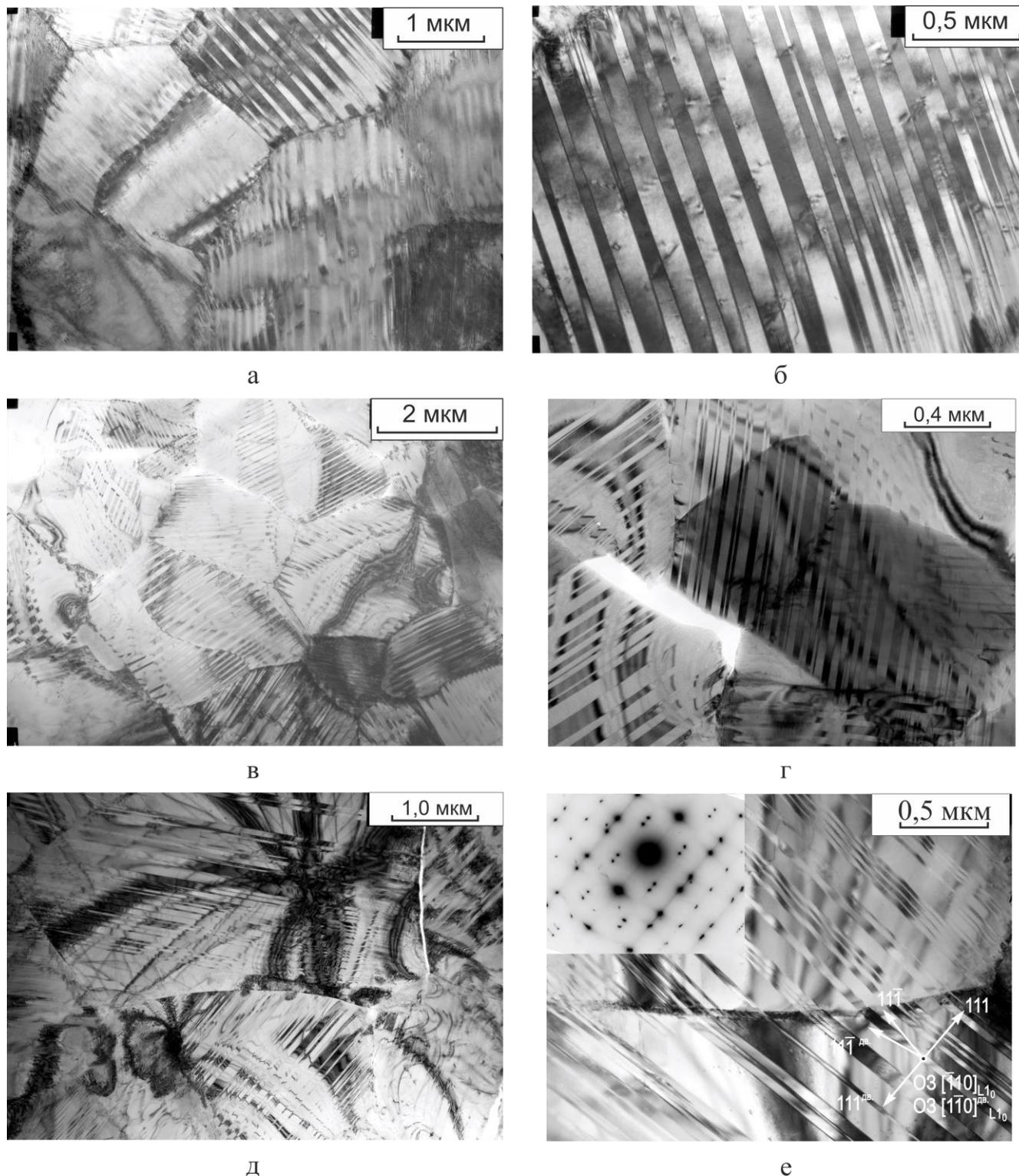


Рисунок 3.4. Исходная структура БЗР- сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ (а, б), $Ni_{66}Al_{34}$ (в, г), $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ (д, е): а – е - светлопольные изображения.

внутри более толстых пластинок можно видеть одиночные нерегулярные микродефекты (по-видимому, наследуемые от В2-аустенита закалочные дислокации) и слабый твидоподобный дифракционный контраст (см., например, рис. 3.4б).

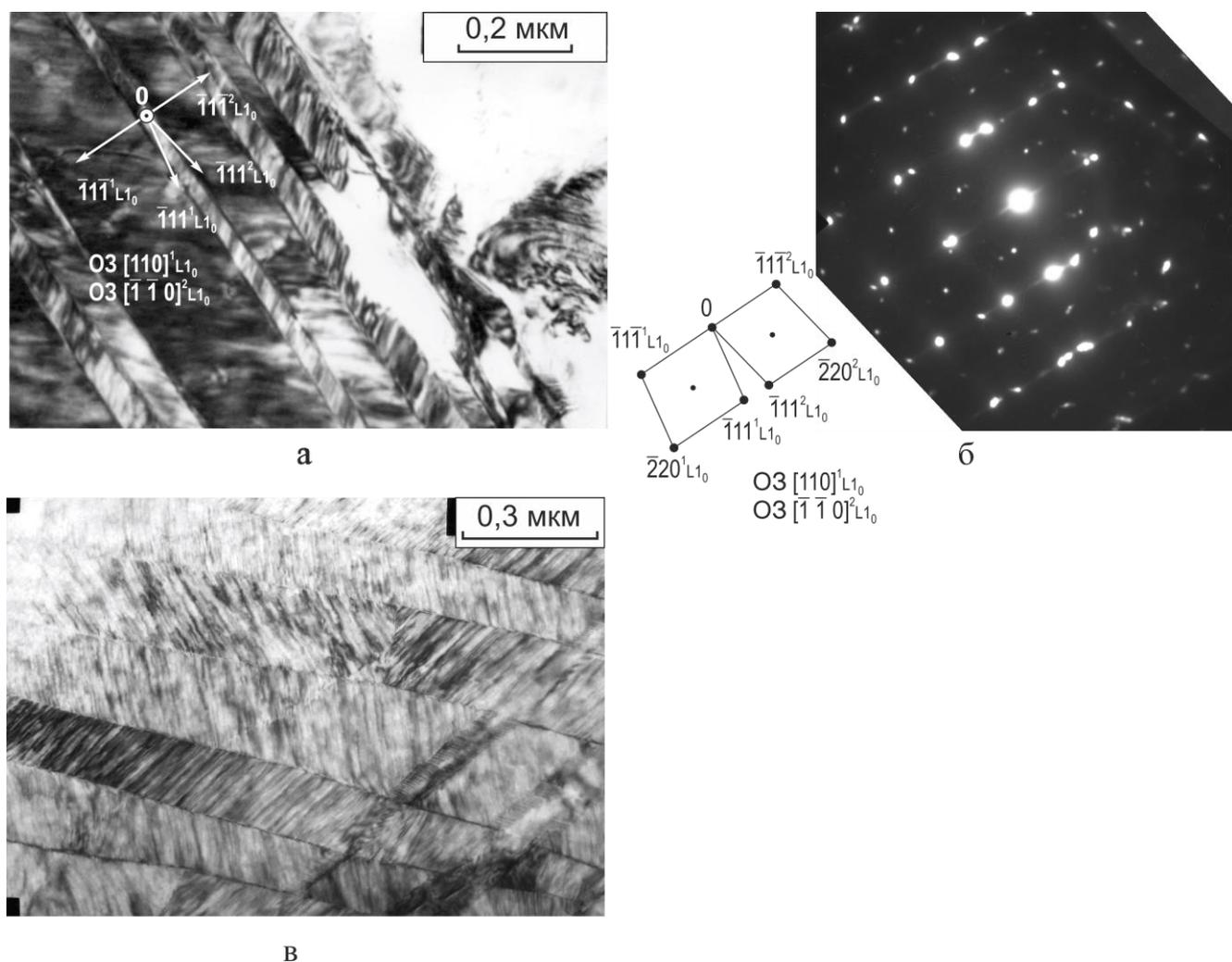


Рисунок 3.5. Исходная структура БЗР-сплавов $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ (а, б), $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ (в): а, в - светлопольные изображения, б - микродифракция.

В менее насыщенных никелем БЗР сплавах $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ (рис. 3.3б-г), $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ (рис. 3.5а, б), $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ (рис. 3.5в, г) структура $L1_0$ -мартенсита несколько отличается от структуры более насыщенных никелем БЗР сплавов [97]. Во-первых, в этих сплавах мартенситные пластинки обычно внутренне микродвойникованы (рис. 3.3б, 3.5а, в), что приводит к образованию «паркетоподобного» мартенсита. Во-вторых, параллельность мартенситных пластинок первого уровня часто нарушена, что вероятно связано с иной природой

сдвиговых процессов. Так, если в богатых никелем БЗР сплавах NiAl мартенситное превращение происходит одновременно по всему зерну с активным двойниковым разбиением образующегося $L1_0$ -кристалла на плоскопараллельные пластинки (рис.3.4), то в менее богатых никелем сплавах МП происходит «прострелом» внутри B2-матрицы рядом расположенных дискообразных, сдвойникованных по мидрибной плоскости $L1_0$ -пластин, которые при взаимном столкновении образуют разную (прямолинейную или изломанную) границу. При нарастании возникающих внутренних напряжений взаимно сдвойникованные половинки этих пластин начинают внутренне микродвойниковаться, а разновременность такого процесса приводит к образованию многопакетности внутреннего строения пластин. В-третьих, в рассматриваемых сплавах, обедненных по Ni довольно, часто встречаются зерна со структурой тонкопластинчатого (толщина пластинки – до 10 нм) $L1_0$ -мартенсита (см. рис.3.3в, г), больше характерного для длиннопериодного 14М-мартенсита. То, что по длине этих микропластинок контраст разный, указывает на их дальнейшее разбиение на микрокристаллики.

По всей видимости, на морфологию мартенсита в сплавах Ni-Al важное (если не основное) влияние оказывает степень тетрагональности $L1_0$ -решетки. Чем она больше (чем больше c/a отличается от единицы), тем больший уровень внутренних напряжений возникает при сдвигово-деформационном превращении аустенита в мартенсит, тем более сложной и многоуровневой формируется архитектура из мартенситных микрокристаллов. Это хорошо согласуется с многочисленными результатами прецизионных измерений величин c , a и c/a в КЗ литых сплавах Ni-Al разных составов [4, 9, 15, 17].

3.1.1 Рентгеноструктурное исследование в исходном БЗР состоянии

Рентгеноструктурное исследование образцов БЗР сплавов $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$, $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$, $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ было выполнено на рентгеновской установке Дрон-4 с медным катодом в излучении $K_{\alpha 1,2}$. Съемка велась в углах 2Θ от 15 до 110° . Для съемки взяты сплавы в БЗР состоянии без термообработки после электролитической полировки. Ленточные образцы приклеивали на кварцевую подложку резиновым клеем.

На рис. 3.6 представлена рентгенограмма БЗР сплава $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$. Рентгеновские линии представляют собой узкие пики, при больших углах 2Θ появляется дублет, связанный с $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ излучением Cu. На рентгенограмме присутствуют линии только одной фазы с упорядоченной решеткой B2 [98]. С помощью программы FullProf по методу Ритфелда был определен параметр решетки B2, равный $a=2,8584\text{\AA}$.

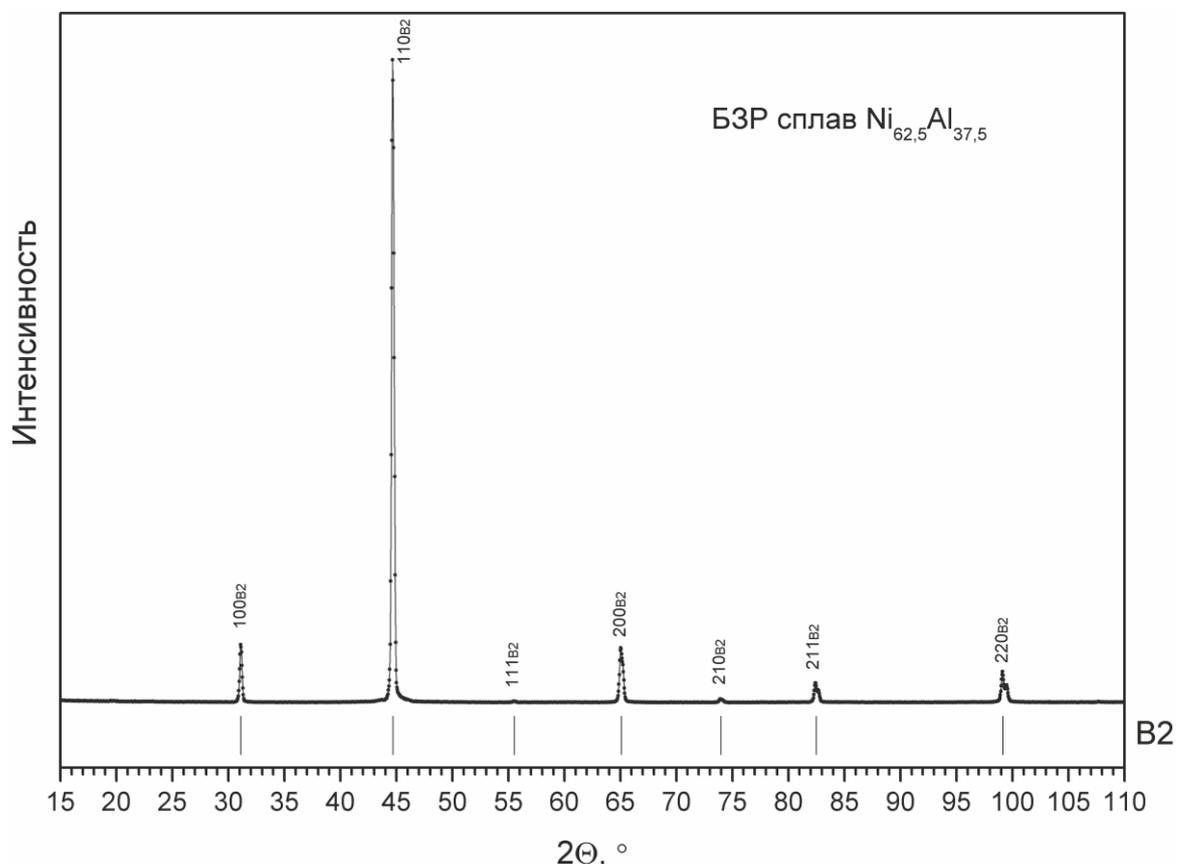


Рисунок 3.6. Рентгенограмма БЗР сплава $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ в исходном состоянии.

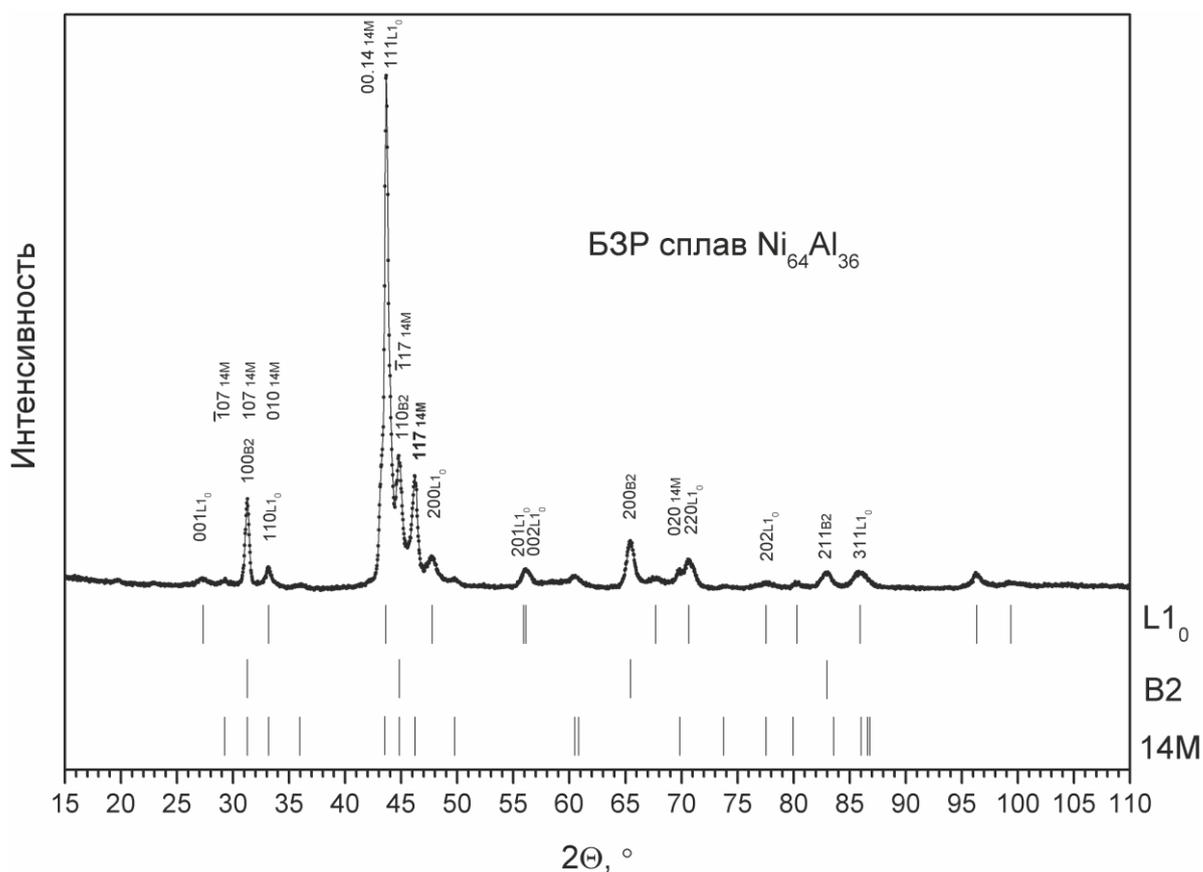


Рисунок 3.7. Рентгенограмма БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ в исходном состоянии.

На рисунке 3.7 показана рентгенограмма, полученная для БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ (ат%). Количество рентгеновских пиков на рентгенограмме сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ увеличилось по сравнению со сплавом $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$. С помощью программы FullProf по методу Ритфелда были определены параметры решеток возможных фаз $L1_0$ и $B2$ в данном экспериментальном образце БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ (см. табл. 3.1) [98].

Таблица 3.1 Рассчитанные значения параметров решётки по данным рентгеноструктурного исследования

Сплав	Мартенсит $L1_0$			Фаза $B2$	Мартенсит 14M			
	a, Å	c, Å	c/a	a, Å	a, Å	b, Å	c, Å	β , °
$\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$	-	-		2,8584	-	-	-	-
$\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$	3,7883	3,2459	0,8568	2,8449	4,2085	2,6787	29,0240	94,73
$\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$	3,7742	3,2499	0,8610	2,8369	4,2053	2,6688	28,9790	94,85
$\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$	3,8083	3,1926	0,8383	2,8304	-	-	-	-

Анализ показал, что большая часть линий принадлежит фазе $L1_0$ [98]. Однако на рентгенограмме присутствуют и другие пики, которые не принадлежат $L1_0$. Часть таких линий можно интерпретировать как отражения от аустенита со сверхструктурной решеткой B2 (это линии 100, 110, 200, 211). Можно сравнить интенсивности этих линий с интенсивностью пиков для сплава $Ni_{62,5}Al_{37,5}$. Видно, что соотношение пиков B2 в БЗР сплавах $Ni_{64}Al_{36}$ и $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ при данных условиях съемки разное. Причиной этого скорее всего является различное текстурированное состояние, а также, возможно, появление отражений от дополнительных фаз с совпадающими линиями. Слева от линии $(200)_{L1_0}$ располагается достаточно сильная линия, которая не относится к B2 или $L1_0$. Известно, что в КЗ сплаве на основе Ni-Al возможно образование периодической структуры 14M (или 7R) [13, 16, 20]. Параметры 14M решетки были рассчитаны из определенных в настоящей работе параметров решетки $L1_0$ в соответствии с [20, 99, 100]. Результаты расчетов сведены в таблицу 3.1. По данным таблицы были построены рентгеновские профили для всех трех фаз $L1_0$, B2 и 14M (см. рис. 3.8).

При сравнении экспериментальной рентгенограммы для БЗР сплава $Ni_{64}Al_{36}$ (рис 3.8) с рассчитанной рентгенограммой для мартенсита 14M видно, что профиль 14M хорошо описывает сильную линию $(117)_{14M}$ между двумя сильными пиками $(111)_{L1_0}$ и $(200)_{L1_0}$ (углы 44 и 46 градусов). Не трудно заметить, что часть отражений от 14M мартенсита совпадает с отражениями от B2: это линии $(107)_{14M}$ и $(100)_{B2}$, $(\bar{1}17)_{14M}$ и $(110)_{B2}$. Также часть отражений от 14M совпадает с линиями от $L1_0$: это $(010)_{14M}$ и $(110)_{L1_0}$, $(0.0.14)_{14M}$ и $(111)_{L1_0}$. Имеются и другие отражения фазы 14M совпадающие с рефлексами $L1_0$ и B2. Таким образом на экспериментальной рентгенограмме достаточно трудно разделить фазы 14M, B2 и $L1_0$, но их присутствие наиболее вероятно.

Линии $(200)_{B2}$ и $(211)_{B2}$ также присутствуют на рентгенограмме. Линия 211_{B2} не совпадает с другими линиями фаз ($L1_0$ и 14M). Другими словами, небольшое количество аустенитной B2 фазы имеется в БЗР сплава $Ni_{64}Al_{36}$. При

электронно-микроскопическом (ПЭМ) анализе обнаруживается преобладающая фаза $L1_0$.

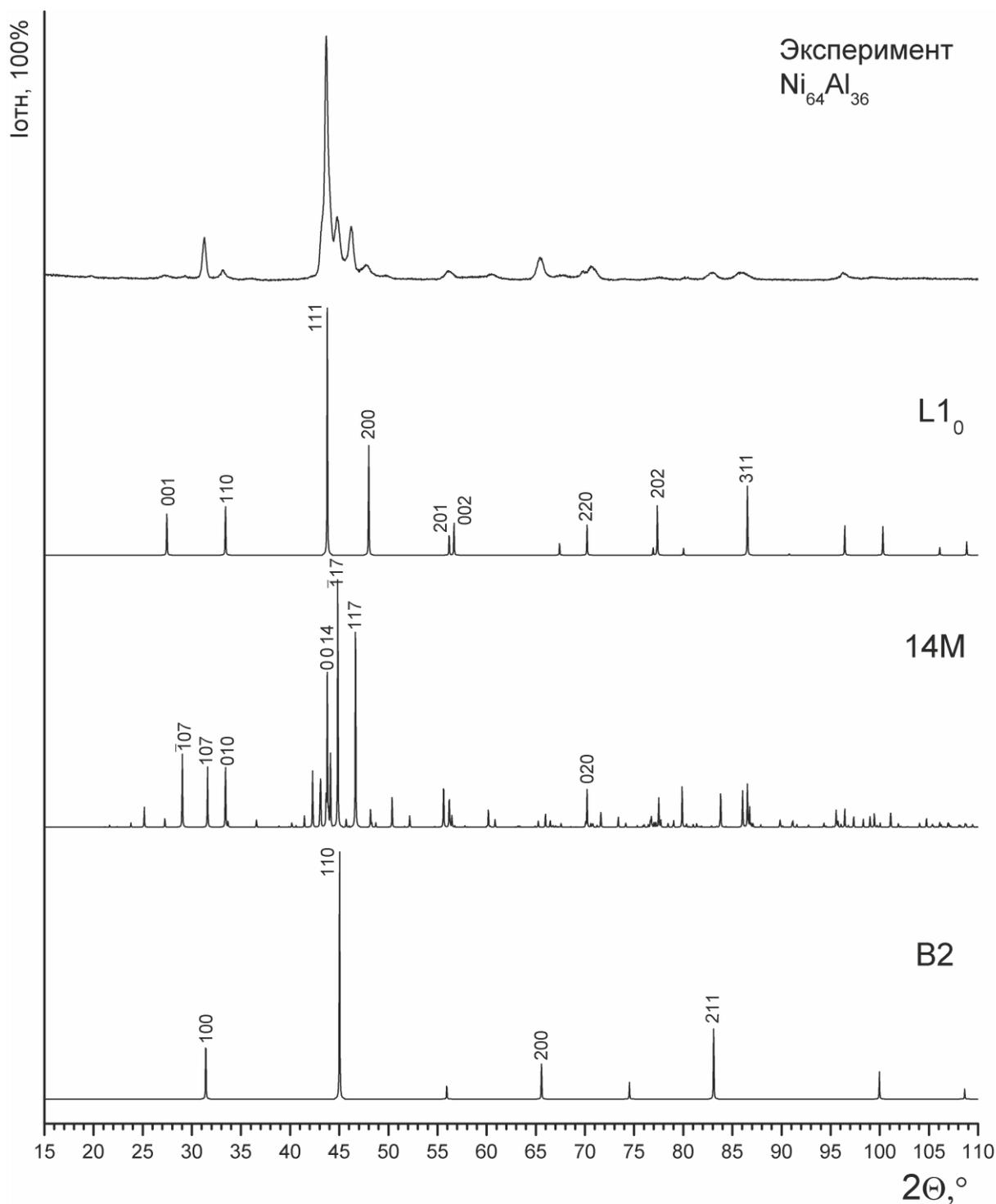


Рисунок 3.8. Сравнение экспериментальной рентгенограммы БЗР сплава $Ni_{64}Al_{36}$ с теоретически рассчитанными рентгенограммами для возможных фаз $L1_0$, 14M и B2.

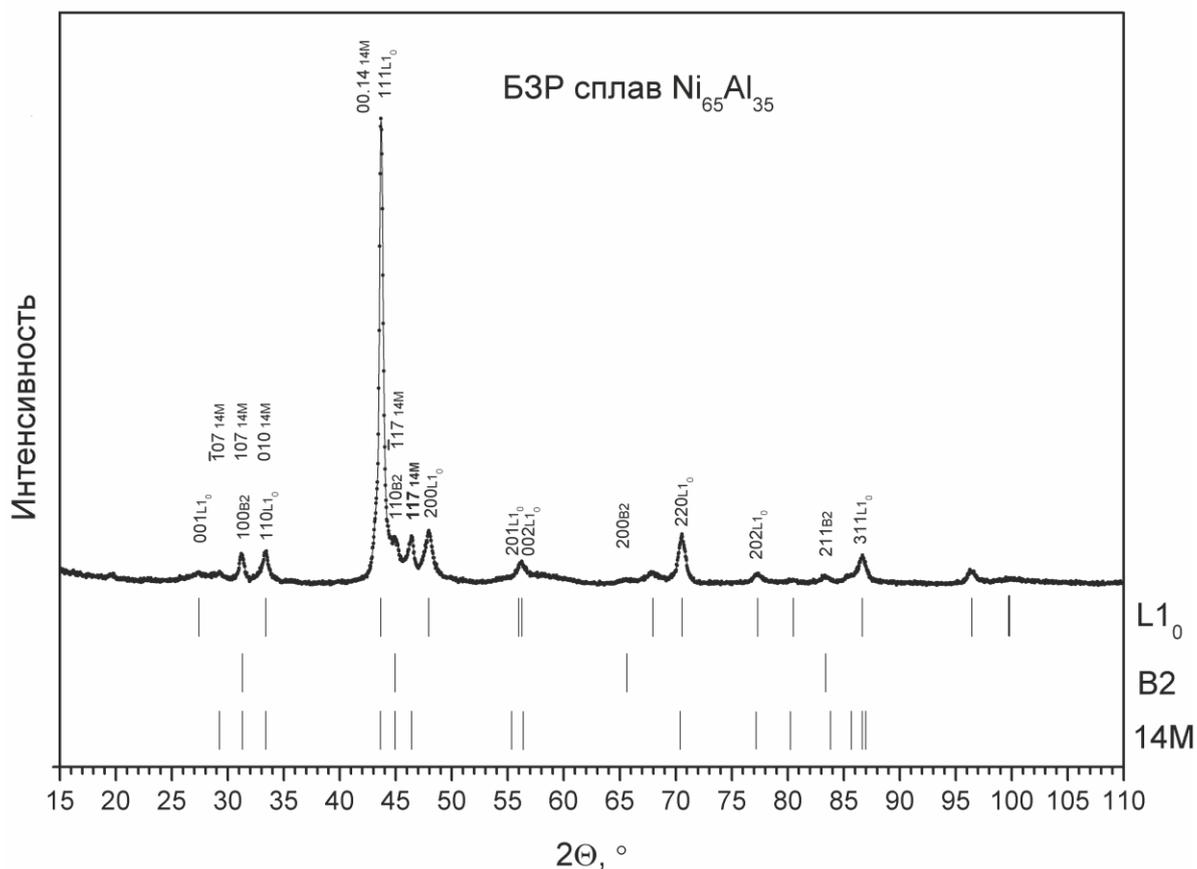


Рисунок 3.9. Рентгенограмма БЗР сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ в исходном состоянии.

На рисунке 3.9 представлен рентгеновский профиль, полученный для БЗР сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ [98]. С помощью программы FullProf по методу Ритфелда были определены параметры решетки возможных фаз. В расчете были заданы две фазы $L1_0$ и $B2$ (см. табл. 3.1).

Рентгеновские профили БЗР сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ похожи [98]. Однако интенсивности линий от фазы $B2$ в сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ уменьшились почти в 2 раза. Это относится к линиям $(100)_{B2}$, $(110)_{B2}$ и $(200)_{B2}$, что свидетельствует об уменьшении объемной доли непревращенной аустенитной фазы $B2$ при охлаждении в сплаве с большим содержанием Ni . При $2\theta=46^\circ$ на рентгенограмме наблюдается линия, которая не относится к $L1_0$, или $B2$, как и в сплаве $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$. Скорее всего, это линия есть отражение от мартенсита со структурой $14M$. Для структуры $14M$ параметры решетки были рассчитаны согласно [20, 99, 100] из параметров решетки $L1_0$, (см. табл. 3.1) Параметров решетки трех фаз, построенные из экспериментальных рентгенограмм, представлены в таблице 3.1.

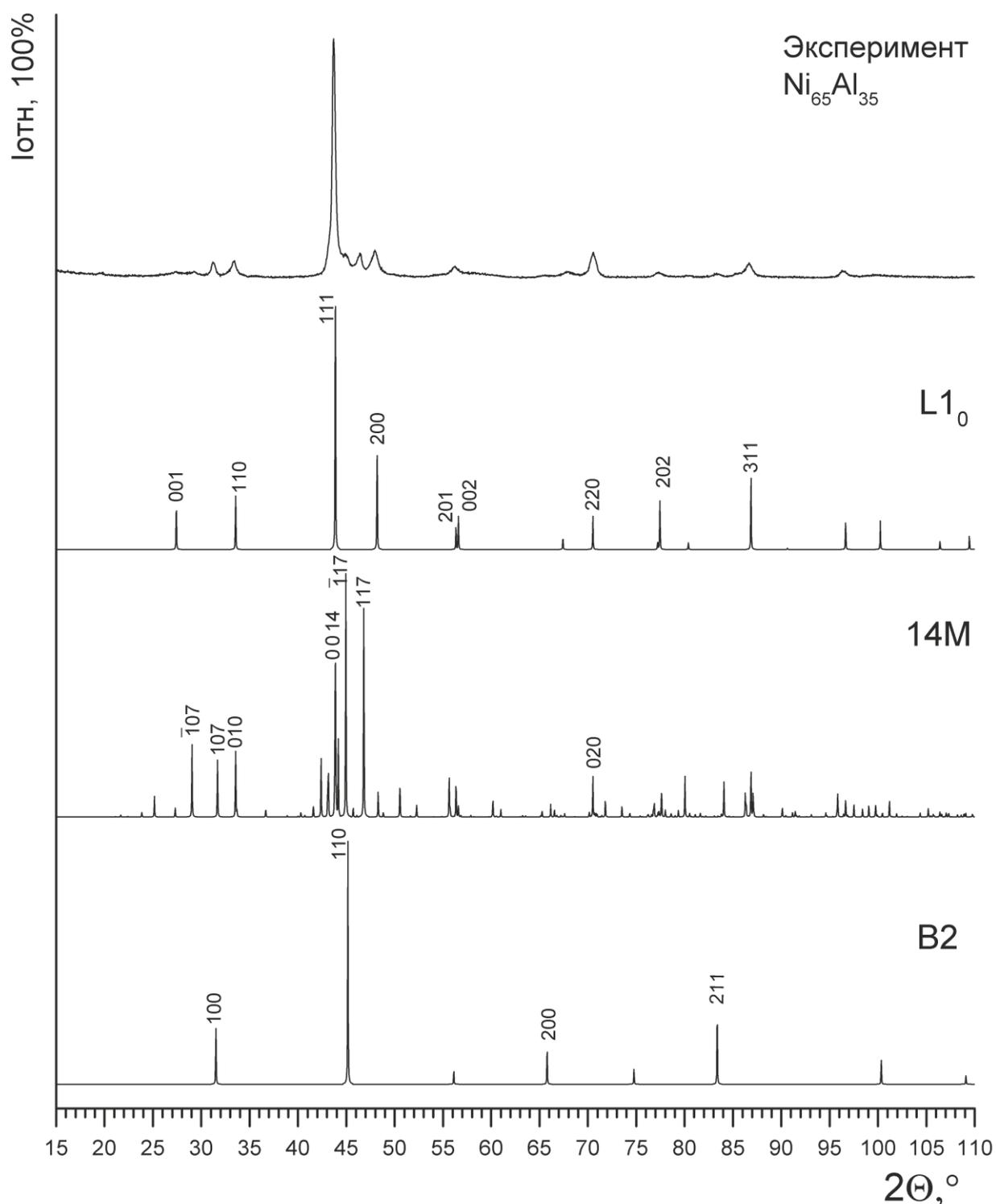


Рисунок 3.10. Сравнение экспериментальной рентгенограммы БЗР сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ с теоретически рассчитанными рентгенограммами для возможных фаз L1₀, 14M и B2.

По данным табл. 3.1 были уточнены рентгеновские профили этих фаз L1₀, B2 и 14M (см. рис. 3.10). Из рентгенограммы следует, что линия (117)_{14M} совпадет по углу с нерасшифрованной ранее линией на экспериментальной рентгенограмме. На рентгенограмме представлены линии для 14M мартенсита, которые удалось

расшифровать. Интенсивность сильной линии $(117)_{14M}$ уменьшилась, в сравнение со сплавом $Ni_{64}Al_{36}$. Следует отметить, что это единственная линия для 14M мартенсита, не совпадающая с отражениями от $L1_0$ и B2. Присутствие сильной линии $(117)_{14M}$ позволяет утверждать о наличии 14M мартенсита. Его объемная доля уменьшилась, если сравнивать с $Ni_{64}Al_{36}$. Определить точно объемные доли B2 и 14M достаточно трудно из-за наличия текстуры в БЗР сплавах, малой интенсивности линий, а самое главное – наложения отражений от $L1_0$, B2 и 14M. В электронном микроскопе наиболее надежно определяется преимущественно $L1_0$ мартенсит.

В БЗР сплаве $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ рентгенографический профиль (см. рис. 3.11) уже сильно отличается от сплавов $Ni_{64}Al_{36}$ и $Ni_{64}Al_{36}$ [98]. Количество пиков уменьшилось, линии уширены. Расшифровка рентгенограммы показала присутствие линий мартенсита $L1_0$. Сильные линии $(111)_{L1_0}$ и $(200)_{L1_0}$ имеют небольшое уширение у основания рентгеновских пиков. Уширение может быть связано с образованием небольшого количества второй мартенситной фазы 14M. Линии $(200)_{B2}$ и $(211)_{B2}$ не обнаружены. Таким образом БЗР сплав $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$

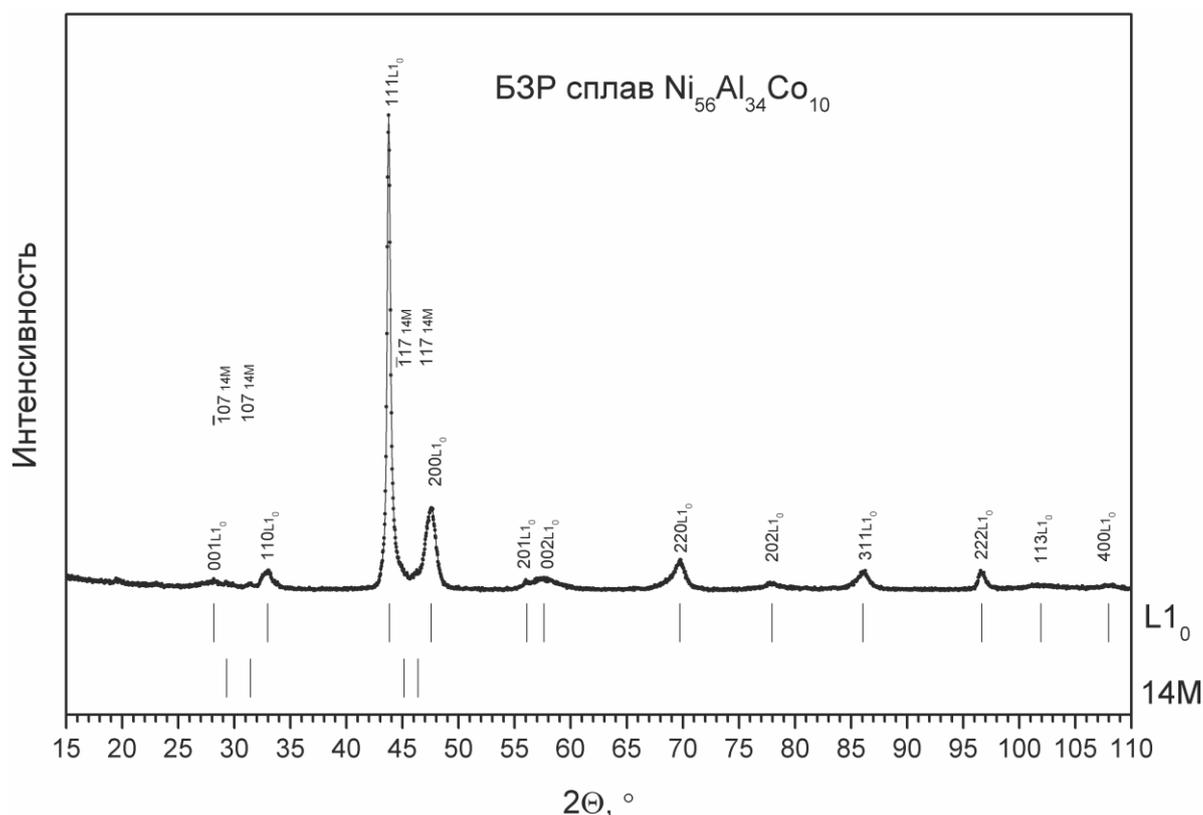


Рисунок 3.11. Рентгенограмма БЗР сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ в исходном состоянии.

находится полностью в мартенситном состоянии с основной фазовой составляющей мартенсит $L1_0$ и возможно с небольшим количеством мартенсита $14M$.

В ранее сообщалось, что в мартенситном БЗР сплаве $Ni_{65}Al_{35}$ в зерне возможна ликвация по химическому составу, а в структуре обнаружен тонкопластинчатый мартенсит $14M$ [101]. Данные рентгеноструктурного исследования в настоящей работе подтверждают, что в БЗР сплавах $Ni_{64}Al_{36}$ и $Ni_{65}Al_{35}$ наряду с преобладающей фазой $L1_0$ мартенсита в структуре наблюдается небольшое количество остаточной аустенитной фазы $B2$ и мартенсита $14M$, что по-видимому связано с ликвации по составу в зерне. Интенсивность сверхструктурных линий мартенсита $14M$ очень маленькая, что не позволило надежно зафиксировать мартенсит $14M$ на микродифракционных изображениях в электронном микроскопе. Сплав, легированный кобальтом, $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ находится полностью в мартенситном состоянии $L1_0$.

3.1.2 Резистометрические и электронно-микроскопические исследования

В первом оценочном опыте по резистометрии (рис. 3.12), ленточный образец из БЗР сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ был нагрет до температуры $750^{\circ}C$, заведомо превышающей \sim на $50^{\circ}C$ максимальную температуру существования сверхструктурной фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) [30]. После падения электросопротивления в температурном интервале $250-350^{\circ}C$, что соответствует, как будет показано далее, частичному обратному МП $L1_0 \rightarrow B2$, наблюдается резкий рост электросопротивления, характерный для фазового перехода $L1_0 \rightarrow A_5B_3$ (Ni_5Al_3) [31, 44]. При температуре $\sim 650^{\circ}C$ $\Delta R_{отн}$ достигает максимального значения, а в интервале $650-720^{\circ}C$ наблюдается резкий спад, который, как и следует полагать, связан с диффузионными фазовыми превращениями и переходом от метастабильного низкотемпературного

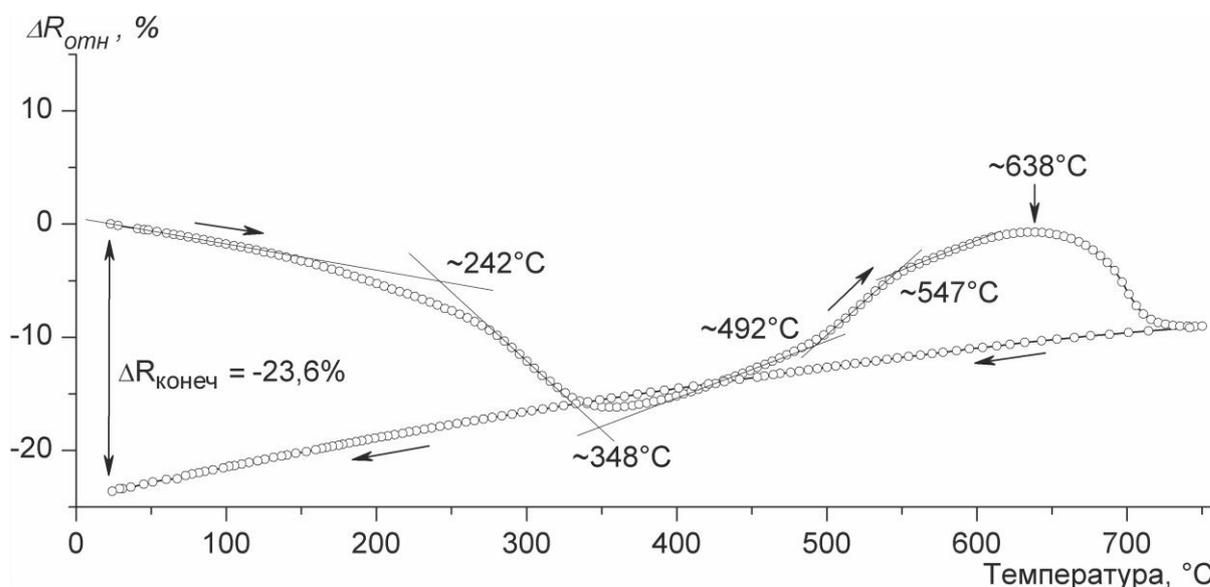


Рисунок 3.12. Температурная зависимость относительного электросопротивления БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ при нагреве и охлаждении $20 \rightarrow 750 \rightarrow 20$ °С.

многофазного состояния $L1_0 + B2 + A_5B_3$ к стабильному высокотемпературному двухфазному состоянию $B2 + \gamma'(L1_2)$ [8, 11, 31]. Дальнейший нагрев от 720 до 750 °С показывает обычный температурный ход кривой электросопротивления. При охлаждении от 750 °С до комнатной температуры явных аномалий на кривой не наблюдается, что свидетельствует о необратимом характере произошедших при нагреве в БЗР образце превращений. Ясно, что для исследования обратимости МП 750 °С – чрезвычайно высокая температура нагрева, поэтому в последующих опытах максимальной температурой нагрева была выбрана температура 600 °С.

На ленточных образцах всех сплавов измерено изменение относительного электросопротивления ($R_{отн}$) при нагреве от комнатной температуры до 600 °С и охлаждении до комнатной со средней скоростью 5 °С/мин (рис. 3.13) [88, 91, 97]. Полностью обратимый ход кривых нагрева и охлаждения фиксируется только у аустенитного сплава $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$. В закаленных на мартенсит сплавах при нагреве до 600 °С успевают произойти необратимые диффузионные процессы частичного распада, что отражается как на виде кривых, так и на изменении величины электросопротивления образца после измерений по сравнению с исходным значением $\Delta R_{конеч}$. Интересно, что только у «классического» мартенситного никель-алюминиевого сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ это изменение отрицательно. Нагрев

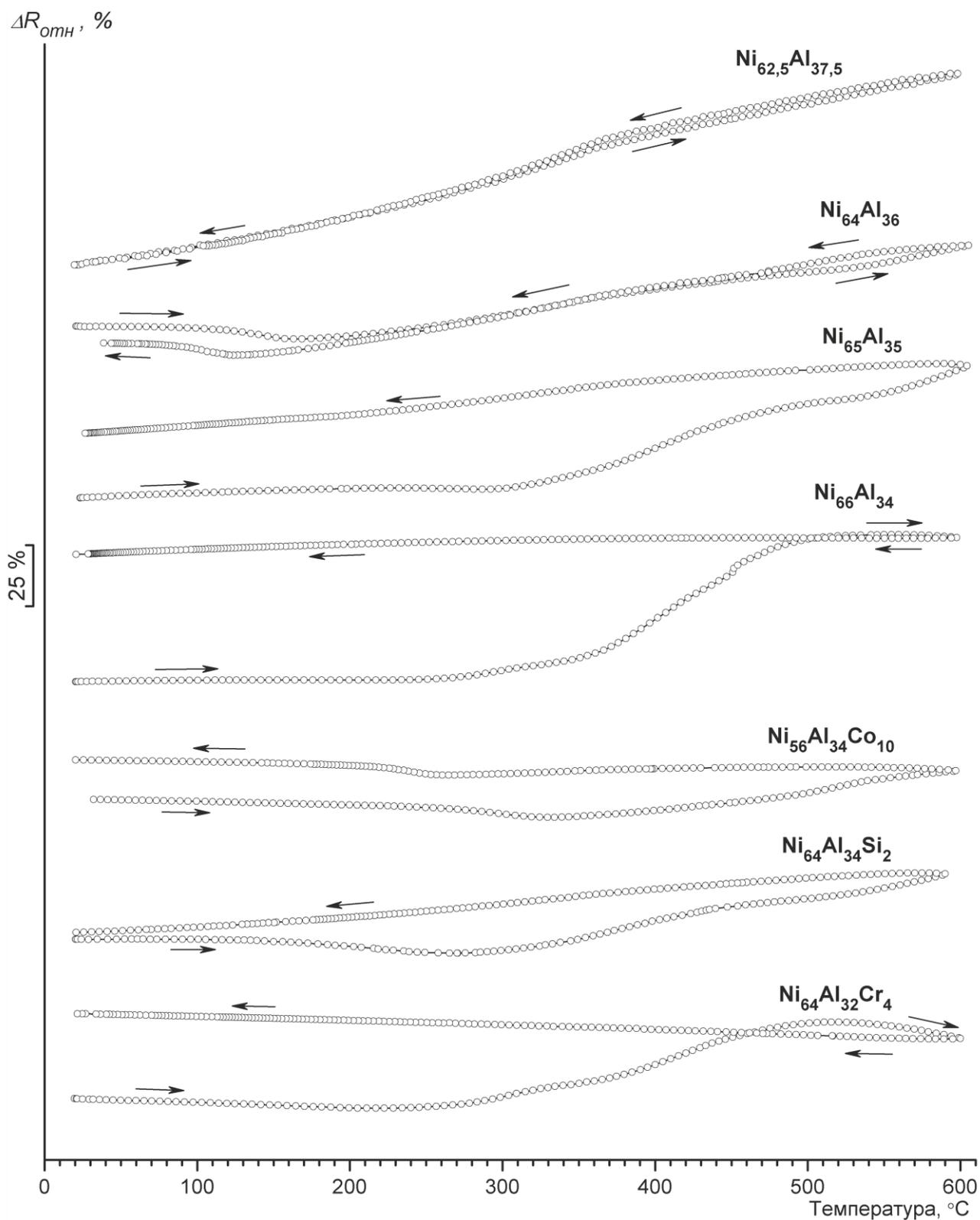


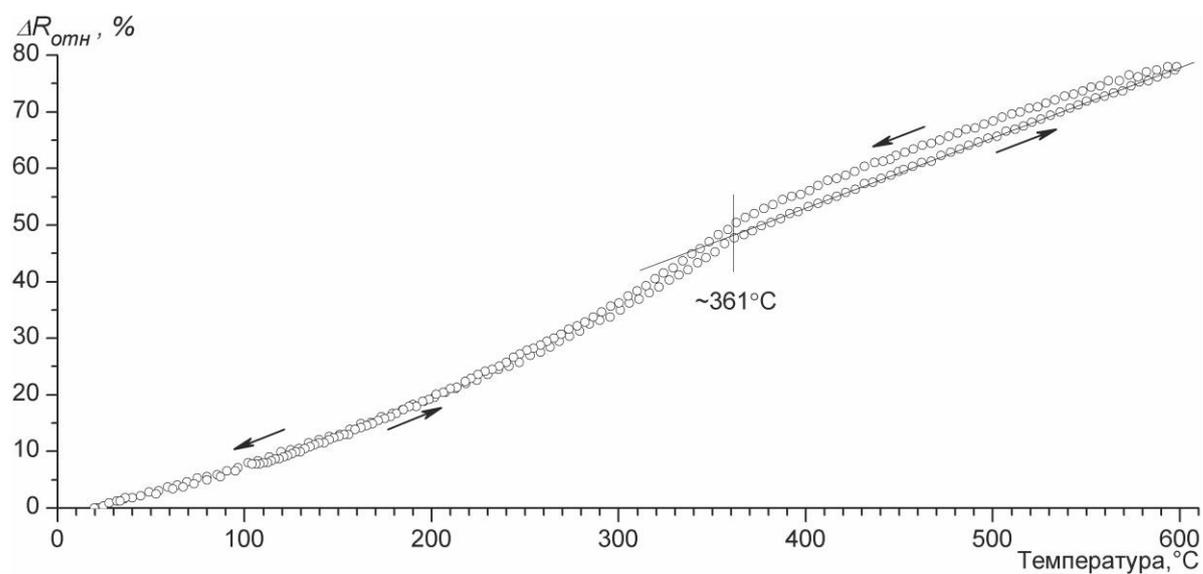
Рисунок 3.13. Температурная зависимость относительного электросопротивления исследованных БЗР сплавов при нагреве и охлаждении (20-600-20) °C со средней скоростью $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

остальных сплавов сопровождается увеличением их удельного электросопротивления. Характерные для МП перегибы наблюдаются только на кривых для сплава $Ni_{64}Al_{36}$, а также, не очень явно, для сплава с кобальтом. Для остальных сплавов определение критических температур по полученным кривым оказывается невозможным. Обращает на себя внимание факт сильного влияния состава сплава на температурный ход низкотемпературной части полученных кривых.

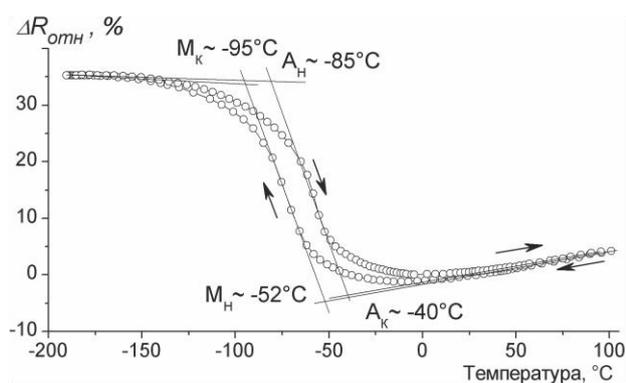
Проанализируем подробнее полученные зависимости.

3.1.2.1 БЗР сплав $Ni_{62,5}Al_{37,5}$

В сплаве $Ni_{62,5}Al_{37,5}$, как известно [22], мартенситное превращение происходит при отрицательных температурах, поэтому на экспериментальной кривой (рис. 3.14а) характерные для МП аномалии $\Delta R_{отн}$ в температурной области $20 \leftrightarrow 600^\circ C$ отсутствуют [91, 97]. Фазовых превращений в интервале температур от комнатной до $600^\circ C$ не фиксируется, однако электросопротивление возрастает нелинейно (от комнатной температуры до $361^\circ C$), и только выше $361^\circ C$ зависимость $\Delta R_{отн}=f(T)$ становится линейной. Согласно литературным данным [21], перегиб кривой в данной точке связан с переходом из пара- в ферромагнитное состояние. О «предпереходном» состоянии В2-решетки в низкотемпературной области ($T_{комн}$) свидетельствует характерный «твидовый» контраст на электронно-микроскопических снимках структуры этого сплава, особенно на темнопольных изображениях в сильных действующих рефлексах (рис. 3.15). Наблюдается (см. рис. 3.14а) полностью обратимый температурный ход кривой нагрева-охлаждения, а конечное электросопротивление образца $\Delta R_{конеч}$ после полного цикла измерений ($20 \leftrightarrow 600^\circ C$) практически не изменяется. На рис. 3.14б показана зависимость электросопротивления при обработке «охлаждение-нагрев» от $+100$ до $-190^\circ C$. Перегиб кривой охлаждения БЗР сплава

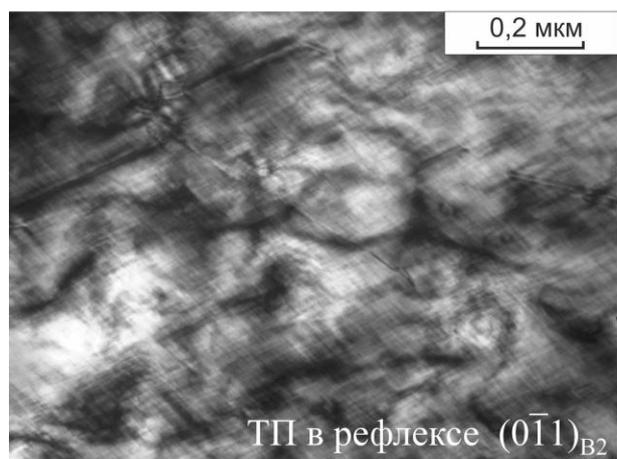


а

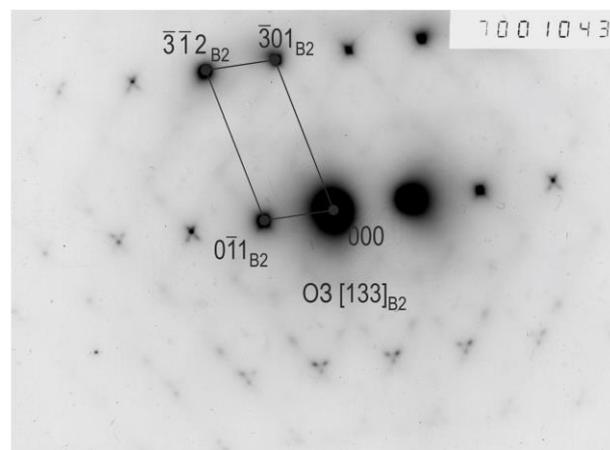


б

Рисунок 3.14. Температурные зависимости относительного электросопротивления БЗР сплава $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$: а, б - исходное состояние - без термообработки; а - нагрев-охлаждение со скоростью $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$; б - охлаждение-нагрев со скоростью $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$.



а



б

Рисунок 3.15. Структура БЗР сплава $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ после резистометрических измерений при нагреве (20-600-20) $^\circ\text{C}$: а - ТП в рефлексе $(0\bar{1}1)_{\text{B}_2}$; б - микродифракция.

$\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ подтверждает наличие мартенситного превращения, о чем косвенно указывает предпереходное состояние при комнатной температуре (твидовый контраст).

3.1.2.2 БЗР сплав $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$

Следующий сплав - $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ является «классическим» мартенситным сплавом системы Ni-Al, в котором четко наблюдается обратимое термоупругое МП [4, 7, 5]. Характерная температурная кривая гистерезиса фиксируется и в нашем случае на БЗР сплаве $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ как при первом, так и при втором цикле нагрева-охлаждения (рис. 3.16) [91, 97]. Определенные по этим кривым критические температуры МП представлены в табл. 3.2. Полученные результаты достаточно хорошо коррелируют с литературными данными, хотя температурные интервалы МП в БЗР сплаве заметно шире, чем в закаленном от 1200°C КЗ литом сплаве.

Следует отметить, что при втором цикле измерений $20\leftrightarrow 600^\circ\text{C}$ критические точки МП у БЗР сплава заметно снизились, особенно температуры обратного МП (почти на 20 градусов. При этом температурный гистерезис МП A_n-M_k (или A_k-M_n) существенно сузился: с 24(37) градусов до 15(23) градусов (см. вставку на рис. 3.16б). По-видимому, в процессе как нагрева, так и охлаждения при измерениях в этом температурном интервале (от 370 до 540°C) инициируется процесс распада В2-аустенита с выделением частиц метастабильной фазы типа A_2B (Ni_2Al), как это происходит в КЗ сплавах [33, 35, 38, 39, 44, 90]. На это косвенно указывают и снижение критических температур после первого цикла нагрев-охлаждение, и заметное снижение $\Delta R_{\text{конеч}} \sim -5\%$.

Электронно-микроскопически «вторичный» мартенсит, который вновь образовался в результате обратимости МП после второго цикла измерений $20\leftrightarrow 600^\circ\text{C}$, мало отличается от исходного – после БЗР, но встречаются участки

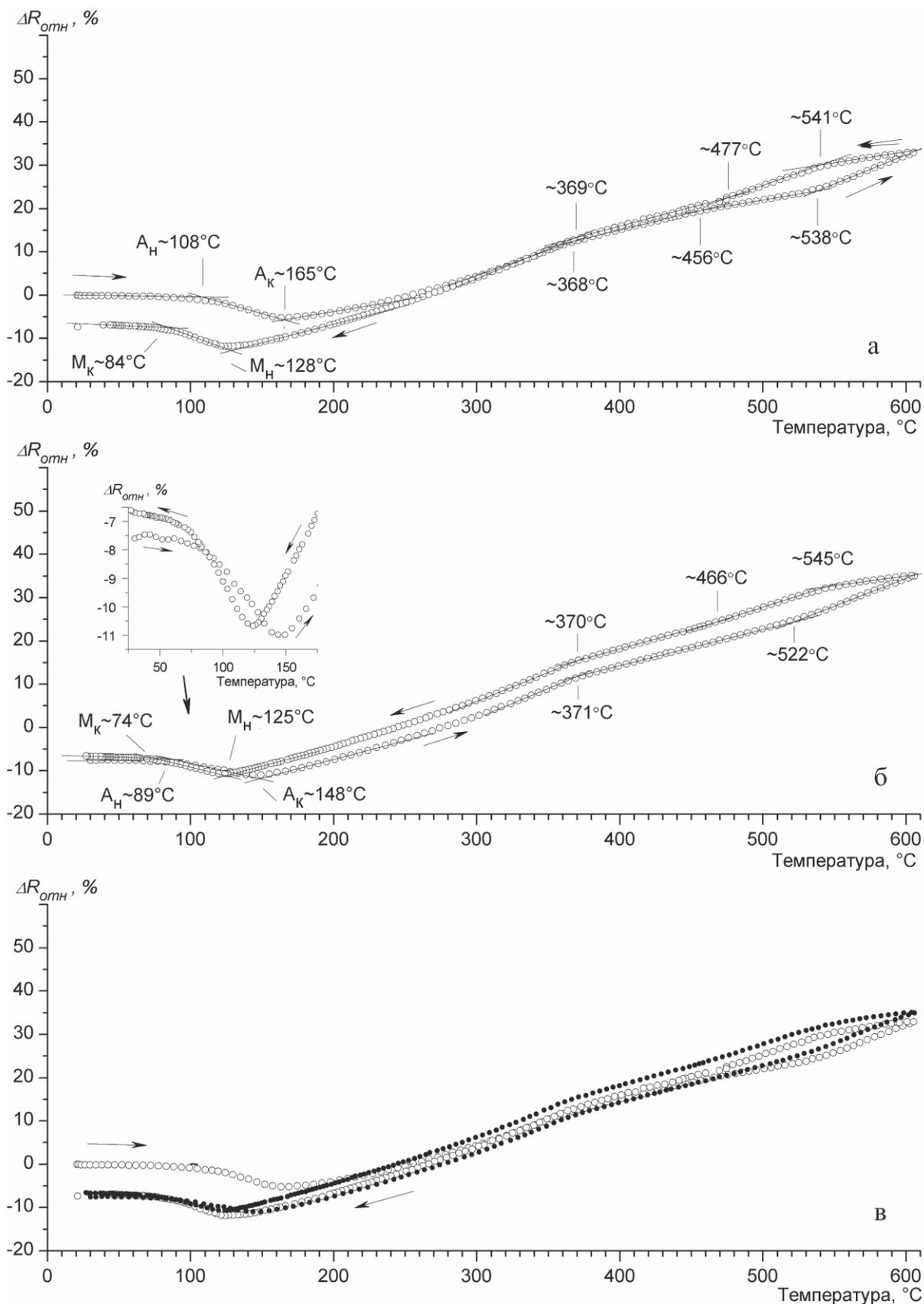


Рисунок 3.16. Температурная зависимость относительного электросопротивления БЗР сплава $Ni_{64}Al_{36}$: исходное состояние - без термообработки; а - первый цикл нагрев-охлаждение; б - второй цикл нагрев-охлаждение; в - совмещение а и б; вставка на рис.3.16б - температурный отрезок МП.

Таблица 3.2. Критические температуры прямого и обратного мартенситного превращения, и характеристики гистерезисной петли МП в БЗР сплавах, °С

Режим отжига	Режим измерения $\Delta R_{отн}=f(T)$	M_H	M_K	A_H	A_K	$M_H - M_K$	$A_K - A_H$	$A_H - M_K$
Ni_{62,5}Al_{37,5}								
-	+100 ↔ -190°С	-52	-95	-85	-40	43	45	10
Ni₆₄Al₃₆								
-	20 ↔ 600°С	128	84	108	165	44	57	24
-	то же, второй цикл	125	74	89	148	51	59	15
-	20 ↔ 300°С	142	108	126	169	34	43	18
450°С, 1 ч	20 ↔ 450°С	126	97	116	156	29	39	19
Литье [9], 1200°С	-	140	70	80	150	70	70	10
БЗР [45]	-	86	50	68	118	36	50	18
Ni₆₅Al₃₅								
-	20 ↔ 600°С	-	-	-	-	-	-	-
450°С, 3.5 ч	20 ↔ 600°С	222	168	206	277	54	71	38
450°С, 1 ч	20 ↔ 450°С	265	224	240	314	41	74	16
	то же, второй цикл	265	225	244	310	40	66	19
	третий цикл	271	227	243	309	44	66	16
	четвертый цикл	266	227	246	307	39	61	19
Ni₅₆Al₃₄Co₁₀								
-	20 ↔ 600°С	259	212	261	329	47	68	49
	то же, второй цикл	244	204	215	275	40	60	11
450°С, 3 ч	20 ↔ 450°С	268	238	248	306	30	58	10
	то же, второй цикл	269	237	247	308	32	61	10
	третий цикл	262	244	248	309	18	61	4
550°С, 3 ч	20 ↔ 550°С	224	154	134	248	70	114	-20
	то же, второй цикл	223	151	127	244	72	117	-24
Ni₆₄Al₃₄Si₂								
-	20 ↔ 600°С,	<20	<20	153	278	-	125	>133
ступенч. циклиро- вание	20 ↔ 300°С,	202	123	169	274	79	105	46
	20 ↔ 500°С,	93	<20	119	257	>73	138	>99
	20 ↔ 550°С,	63	-	55	127	>43	72	>35
450°С, 3 ч	20 ↔ 600°С,	(65)*	-	73	128	(>45)*	55	>53
300°С, 3 ч	охлаждение	(179)*	(118)*	-	-	(61)*	-	-
литье [15]	20 ↔ 300°С,	55	<20	<20	80	>35	>60	-
Ni₆₄Al₃₂Cr₄								
-	20 ↔ 600°С,	-	-	-	-	-	-	-
450°С, 1 ч	охлаждение	(245)*	(197)*	-	-	(48)*	-	-
450°С, 1 ч	20 ↔ 450°С	251	193	211	280	58	69	18

* в скобках - данные, полученные при охлаждении после отжига.

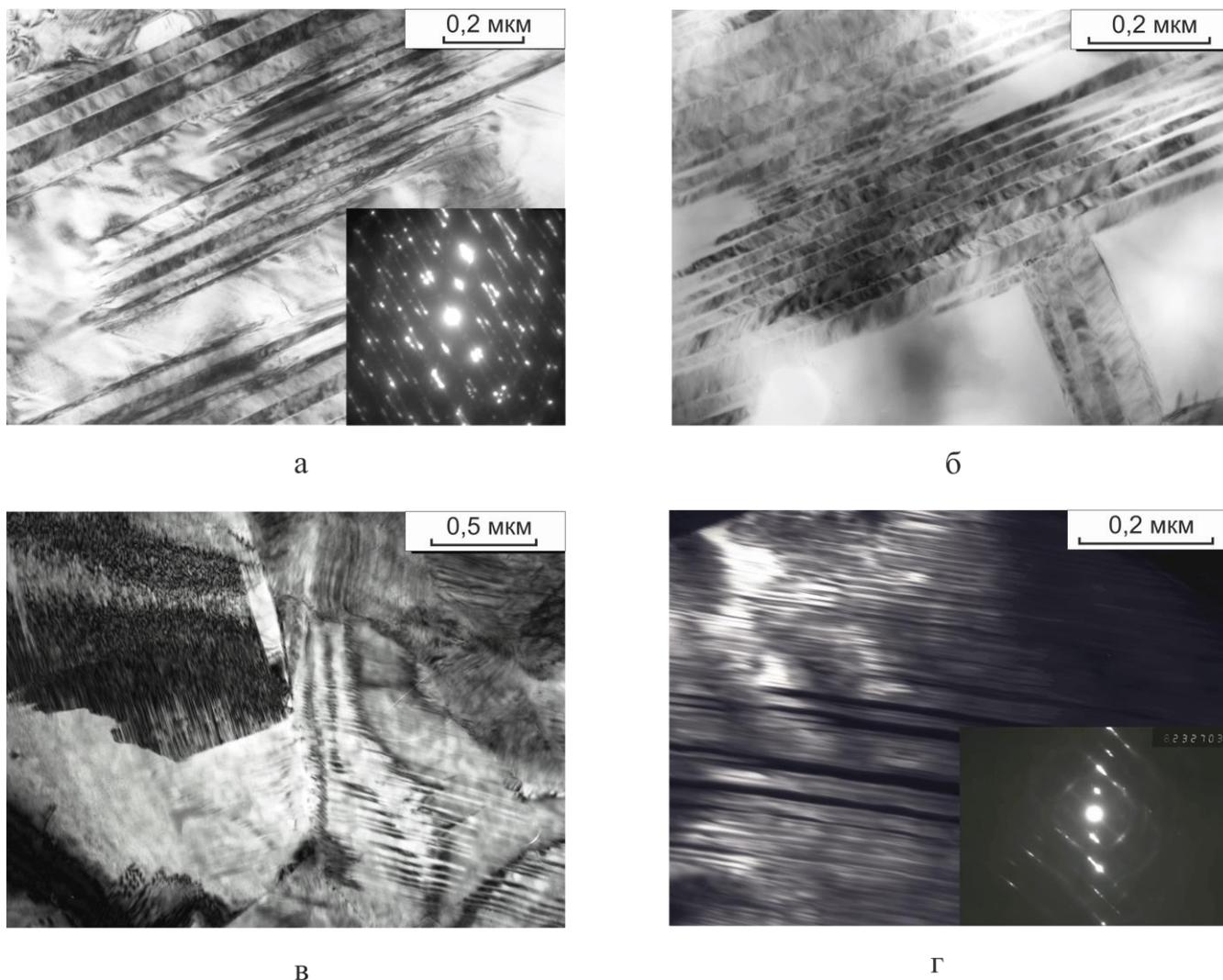


Рисунок 3.17. Структура БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ после второго цикла измерений электросопротивления ($20 \leftrightarrow 600^\circ\text{C}$) (а, б), а также после измерения ($20 \leftrightarrow 300^\circ\text{C}$) (в, г): а – в - светлопольные изображения; г - ТП изображение в рефлексе $(200)_{L10}$.

B2 -аустенита (рис. 3.17а, б). Присутствия частиц сверхструктурной фазы типа A_2B (Ni_2Al) в мартенситной матрице надежно зафиксировать не удастся [91].

Наиболее высокие значения критических температур у БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ удалось получить при измерении с ограничением максимальной температуры ($20 \leftrightarrow 300^\circ\text{C}$) (рис. 3.18, табл. 3.2), когда процессы распада МП еще не наблюдаются (рис. 3.17в, г). Полученные данные (табл. 3.2) в отличие от [45], позволяют формально этот сплав считать сплавом с ВТЭПФ (все критические температуры МП выше 120°C [42, 43]).

После отжига (450°C , 1 ч.), когда в сплаве начался распад с выделением частиц фазы типа A_2B (Ni_2Al) (на рис. 3.19а $\Delta R_{\text{отн}}$ при изотермической выдержке

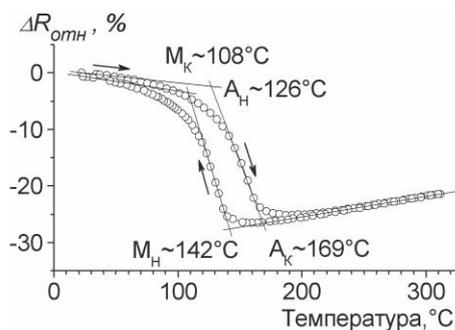
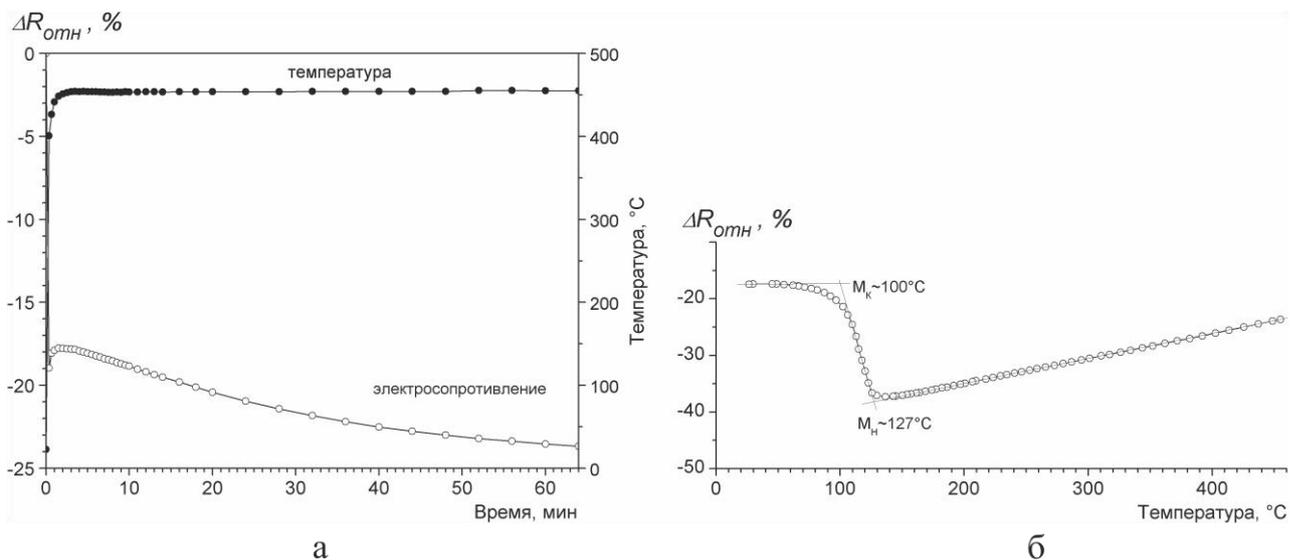
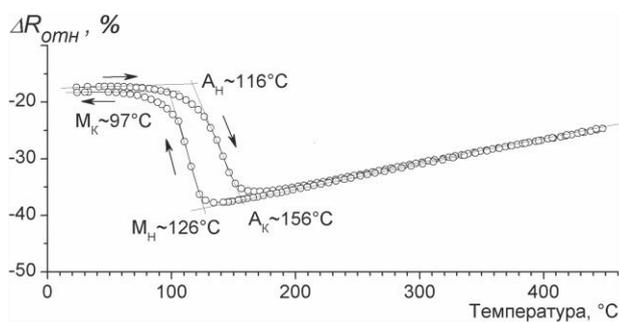


Рисунок 3.18. Температурная зависимость относительного электросопротивления БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ при нагреве и охлаждении ($20 \leftrightarrow 300$)°C.



а

б



в

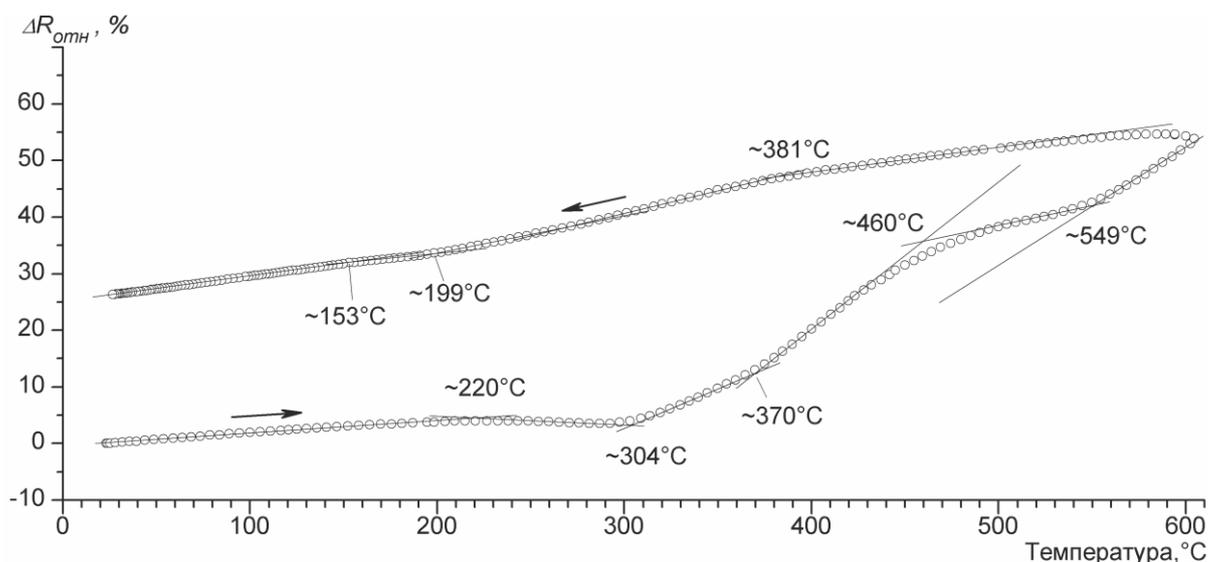
Рисунок 3.19. Влияние изотермического отжига 450°С, 1 ч. на температурную зависимость $\Delta R_{\text{отн}}$ при отжиге (а), при охлаждении (450→20)°С (б) и в процессе термоцикла (20→450→20)°С (в)

снижается ~ на 7%), температуры прямого МП заметно снизились (рис.3.19б). Замеры при последующем цикле нагрев-охлаждение $20 \leftrightarrow 450^\circ\text{C}$ показали (рис. 3.19в, табл. 3.2), что критические температуры МП сплава сравнимы с первым циклом измерений $20 \leftrightarrow 600^\circ\text{C}$.

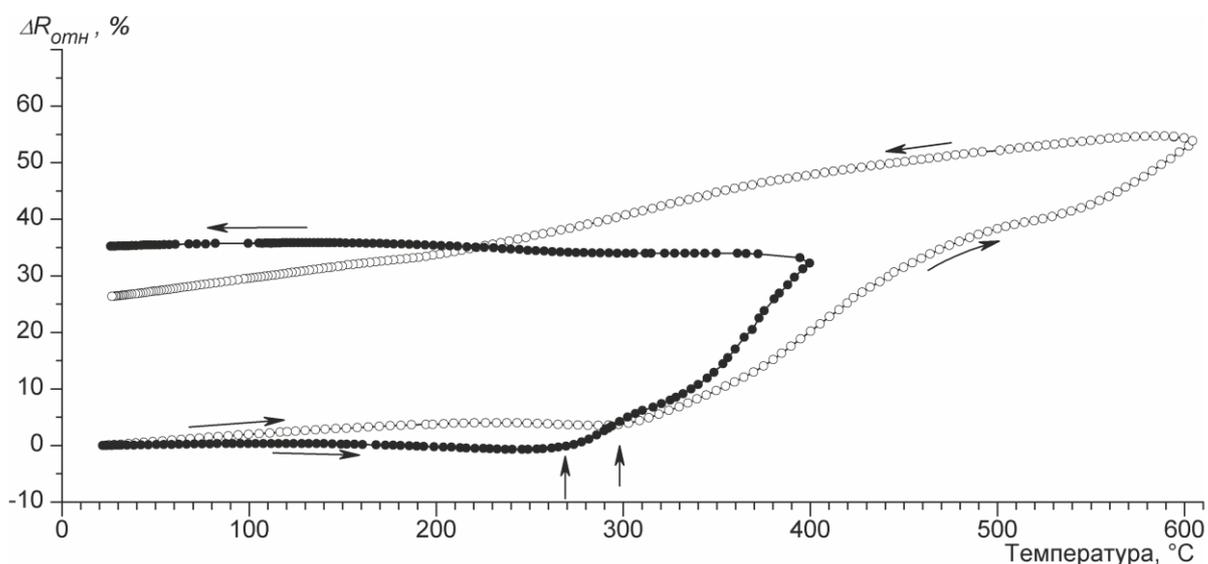
Интересно проследить за влиянием условий измерения и режимов предварительных отжигов на характеристики температурной петли гистерезиса МП в этом сплаве (табл. 3.2). В отличие от классических нитиноловых сплавов с ЭПФ, в сплавах Ni-Al температурная петля гистерезиса МП широкая и сильно наклонена, то есть процесс термоупругого МП более растянут по температуре. Частичный распад В2-аустенита в процессе нагрева при замерах электросопротивления заметно снижает температуры прямого МП, поэтому петля еще расширяется. Минимальная ее толщина фиксируется после предварительного распада (после предварительного прогрева $20 \leftrightarrow 600^\circ\text{C}$ или после отжига (450°C , 1 ч.) - см. табл. 3.2), но при этом заметно снижается общий уровень критических температур МП.

3.1.2.3 БЗР сплав $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$

На сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, как уже было видно на рис. 3.13, при измерении сразу после БЗР невозможно определить температурные интервалы МП. При растяжении по вертикали экспериментальной кривой (рис. 3.20а) лучше видны особенности температурного хода кривой $\Delta R_{\text{отн}}$. В отличие от предыдущего сплава, на кривой электросопротивления не видно гистерезисной петли характерной для МП, есть только очень слабые изгибы в районе предполагаемых критических точек МП [91, 97]. Как дальше будет показано, причиной является развитие на последних стадиях обратного МП процессов выделения из мартенситной матрицы нанодисперсных частиц фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$ (резкий перелом при 304°C на рис. 3.20а). При дальнейшем нагреве видно еще несколько



а



б

Рисунок 3.20. Влияние скорости нагрева на температурный ход кривых относительного электросопротивления БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$: исходное состояние - БЗР ленточки, без т/о; а - нагрев-охлаждение со скоростью $\sim 5^\circ C/мин$;

б - кривая \circ - нагрев-охлаждение со скоростью $\sim 5^\circ C/мин$;

кривая \bullet - нагрев со скоростью $\sim 1^\circ C/мин$, охл. со скоростью $\sim 5^\circ C/мин$.

перегибов, что свидетельствует о много стадийности начавшегося процесса распада. После цикла нагрев/охлаждение возрастает конечное электросопротивление. И изменение величины $\Delta R_{конеч}$ составило $+27\%$, в отличие от сплава $Ni_{64}Al_{36}$, в котором $\Delta R_{конеч} \sim -5\%$.

Структура сплава после цикла измерений $20 \leftrightarrow 600^\circ C$ [97], хотя и остается мартенситной, но, в отличие от исходного БЗР состояния, мартенсит становится

внутренне микродвойникованным (рис. 3.21а-в), что, по-видимому, указывает на снижение пересыщенности по никелю и увеличение тетрагональности решетки мартенсита. В то же время нет причин считать, что появляется «вторичный» мартенсит, так как на экспериментальной зависимости нет характерной для этого МП гистерезисной кривой. Появление наночастиц фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ после данных нагревов рассматриваемого сплава при темнопольном изучении зафиксировать не удалось, но их присутствие подтверждается наличием характерных для сверхструктурой фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ слабых сверхструктурных отражений на микроэлектронограммах (см. вставку на рис. 3.21а) [97].

На примере этого сплава стоит обратить особое внимание на сильное влияние скорости нагрева и охлаждения образца на результаты замеров $\Delta R_{отн}=f(T)$. Как уже отмечалось, основную массу измерений в настоящей работе выполняли при реальной скорости нагрева и охлаждения ~ 5 град/мин, когда цикл нагрева до температуры 600°C занимает около 2-х часов. Понятно, что при диффузионных процессах распада, которые контролируются не только температурой, но и временем, уменьшение скорости нагрева и охлаждения может повлиять на вид экспериментальной кривой. Классический пример показан на рис. 3.20б, где совмещены две кривые $\Delta R_{отн}=f(T)$ для сплава $Ni_{65}Al_{35}$ (при изменении температуры со скоростью: \circ ~ 5 град/мин и \bullet ~ 1 град/мин). Видно, что при нагреве до 400°C в течение более 6-ти часов температура начала распада пересыщенного никелем мартенсита сдвигается с 300 до 270°C . Величина $\Delta R_{конеч}$ образца увеличивается на 36 %, то есть на 9 % больше, чем в случае циклирования $20 \leftrightarrow 600^\circ\text{C}$, но со скоростью изменения температуры ~ 5 град/мин. Этот эксперимент – одно из подтверждений отрицательного влияния медленного прогрева высоконикелевых БЗР сплавов.

Структуры, которые получают в БЗР ленточках из сплава $Ni_{65}Al_{35}$ при нагреве со скоростью $\sim 1^\circ\text{C}/\text{мин}$, аналогичны структурам, полученным при нагреве со скоростью $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (сравните рис. 3.21а, г). Это подтверждает вывод о том, что в сплаве $Ni_{65}Al_{35}$ замедленный прогрев (со скоростью $\sim 1-5^\circ\text{C}/\text{мин}$) в

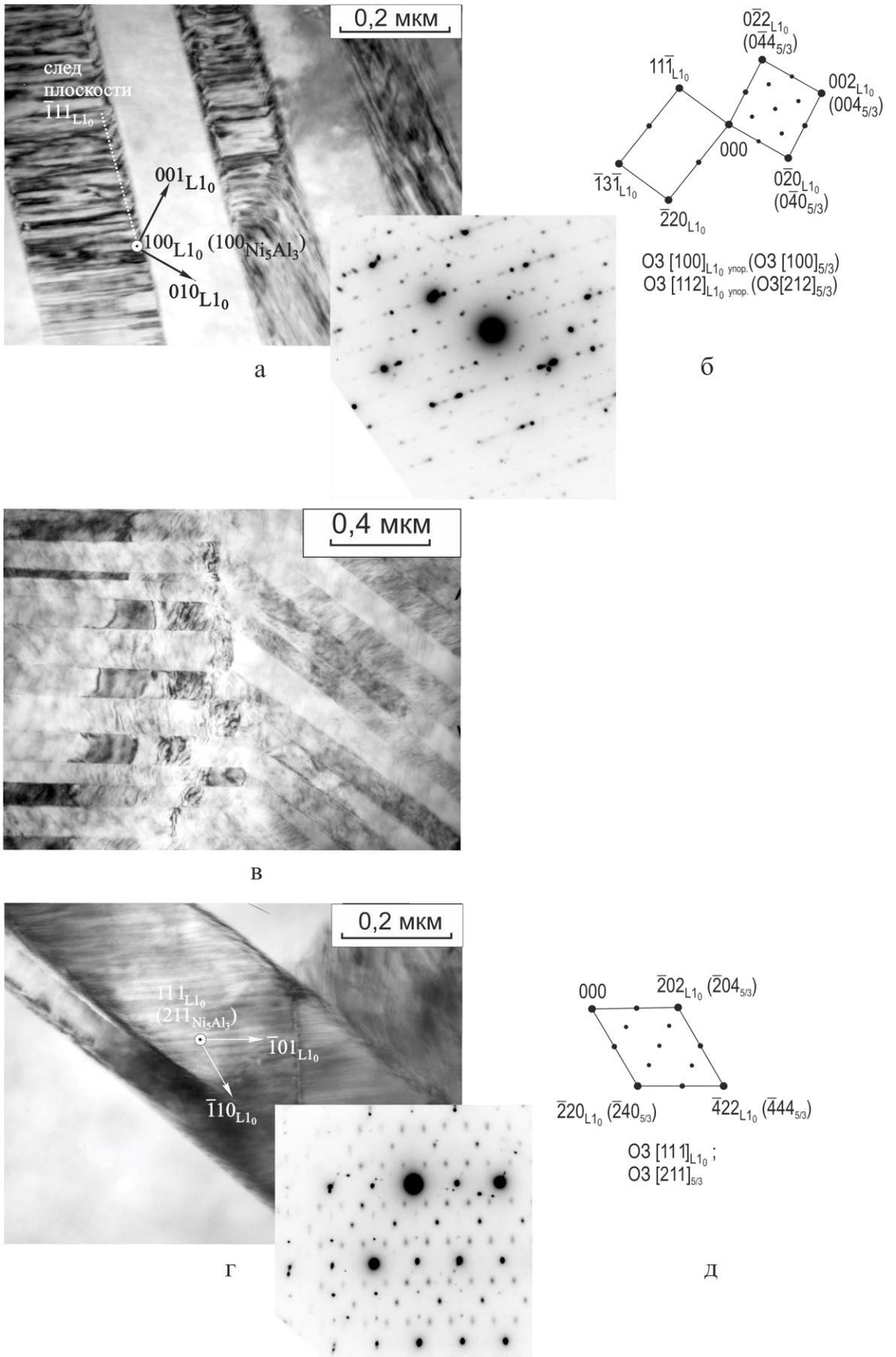


Рисунок 3.21. Электронная микроскопия БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$ после разных циклов измерения $\Delta R_{отн}$: а-в - после измерения $(20 \leftrightarrow 600)^\circ C$; г, д - после измерения $(20 \leftrightarrow 400)^\circ C$ скорость нагрева $1^\circ C/мин$, охл. с печью.

мартенситной области сопровождается ускоренным распадом мартенсита по реакции $L1_0 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3) + L1_0$, Образование частиц фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) привело к повышению стабильности мартенсита по отношению к обратному МП при нагреве. Это приводит к повышению температурного интервала обратного МП $L1_0 \rightarrow B2$ (выше $600^\circ C$) и увеличивает гистерезис мартенситных превращений. Конечное электросопротивление выросло из-за выделения фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3).

Опыты показали, что обратимость МП в этом сплаве появляется после кратковременного отжига в аустенитной области. Чем выше температура этого отжига и больше его продолжительность, тем больше снижаются критические температуры МП. Следует еще раз подчеркнуть, что решающую роль играет высокая скорость прогрева образца до температуры отжига, особенно, как далее будет показано, в температурной области $200-300^\circ C$. Поэтому в следующем опыте ячейку с БЗР ленточкой загружали в печь, нагретую до температуры отжига.

Пример такого решения показан на рис. 3.22. В процессе отжига при $450^\circ C$ в течение 3 часов 30 минут электросопротивление образца заметно уменьшается, что позволяет судить о начале распада $B2 \rightarrow B2 + A_2B(Ni_2Al)$ [91].

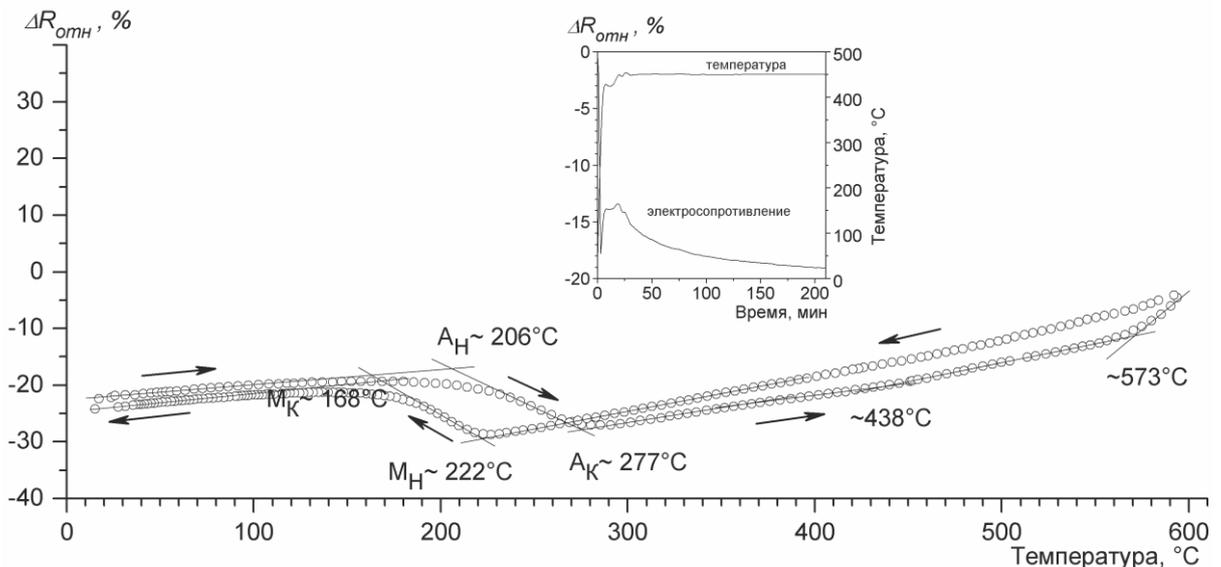


Рисунок 3.22. Влияние предварительного отжига на температурную зависимость относительного электросопротивления БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$: исходное состояние отжиг $450^\circ C$, 3 часа 30 минут, нагрев-охлаждение со скоростью $\sim 5^\circ C/мин$; вставка - графики изотермического отжига.

При последующем замере температурной зависимости $\Delta R_{отн}$ в цикле $20 \leftrightarrow 600^\circ\text{C}$ хорошо выявляется гистерезисная петля, а после обратного сдвигового МП на кривых нагрева и охлаждения практически не наблюдается никаких изгибов (дополнительный распад твердого раствора почти не происходит).

В табл. 3.2 представлены критические температуры и характеристики гистерезисной кривой МП в исследованном сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, определенные по экспериментальным кривым электросопротивления, представленным на рис. 3.20а и рис. 3.22.

Видно, что при исследовании исходных БЗР ленточек (без отжига) температуры A_n и A_k могут измениться из-за наложения процесса распада мартенсита, а температуры M_n и M_k вообще не фиксируются. После отжига 450°C , 3 часа 30 минут все четыре температуры МП четко определяются. Структура представляет из себя внутренне микродвойникованные мартенситные пакеты (рис. 3.23а), а на микроэлектронограммах наряду с традиционными отражениями $L1_0$ -мартенсита встречаются и цепочки рефлексов от длиннопериодного $14M$ -мартенсита (рис. 3.23б). Структура и уровень критических температур МП говорит о том, что обратимость МП после отжига (450°C , 3 часа 30 минут) хорошо проявляется, но степень распада $B2$ -аустенита велика.

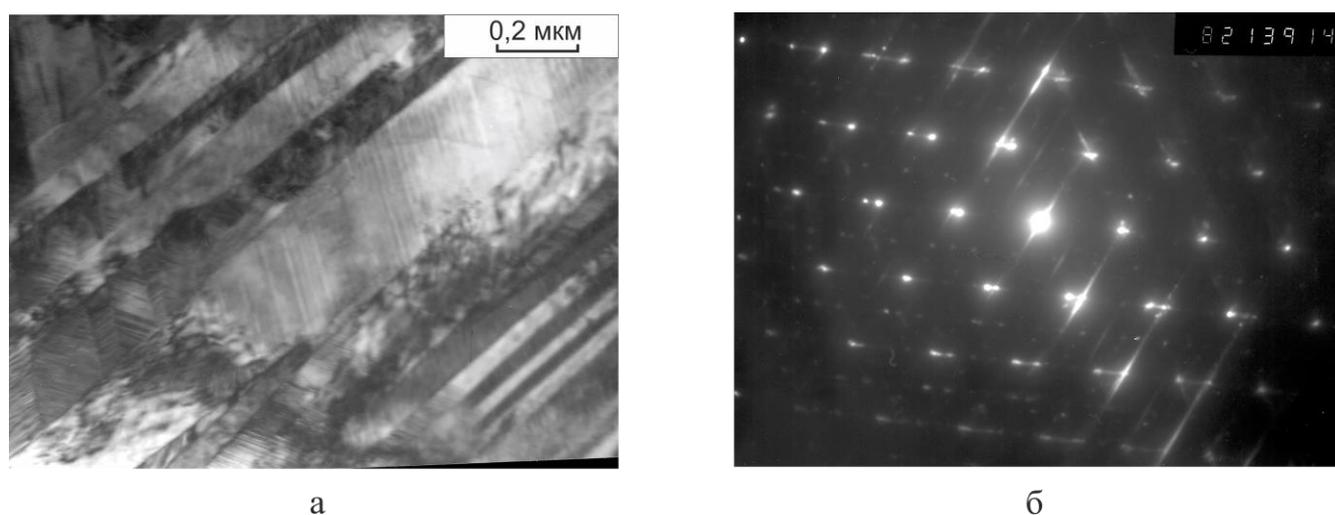


Рисунок 3.23. Структура БЗР сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ после отжига 450°C , 3 часа 30 минут и цикла измерений ($20 \leftrightarrow 600^\circ\text{C}$) (а) и электронограмма (б).

Необходимые результаты были получены [97, 102, 103] после быстрого прогрева (со средней скоростью $70^\circ\text{C}/\text{мин}$) до 450°C и часовой изотермической выдержки (см. рис. 3.24). Многократные замеры по циклу $20 \leftrightarrow 450^\circ\text{C}$ после такого отжига свидетельствуют о хорошей термической стабильности обратимого МП и достаточно высоких критических температурах этого превращения (во всяком случае – выше 220°C). Температурные интервалы как прямого, так и обратного

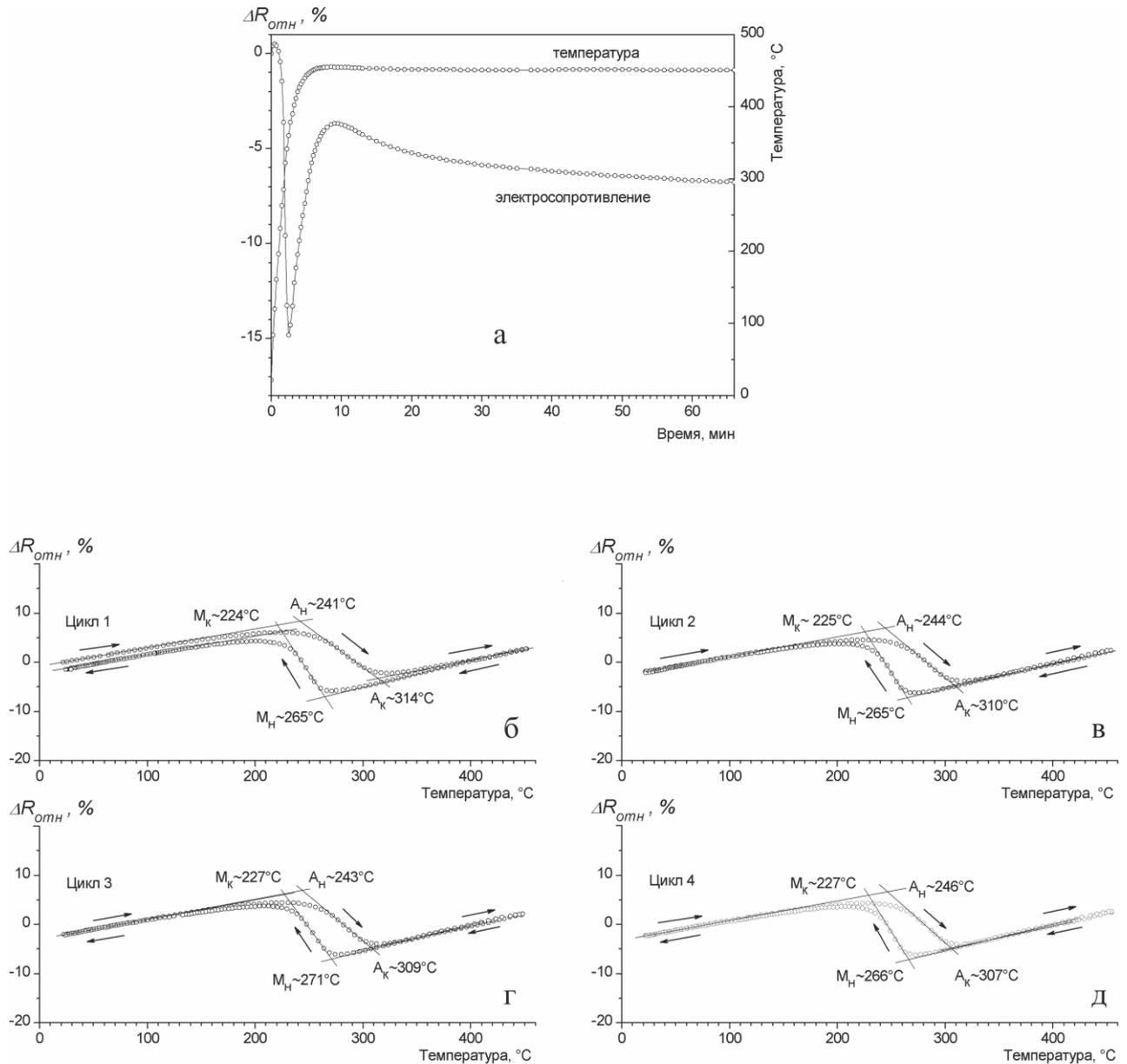


Рисунок 3.24. Влияние часового отжига при 450°C на стабильность обратимого мартенситного превращения в БЗР сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$:
 а - изменение относительного электросопротивления в процессе отжига;
 б-д - изменение относительного электросопротивления отожженного (450°C , 1 ч.) образца при первом (б), втором (в), третьем (г) и четвертом (д) цикле нагрев-охлаждение $20 \rightarrow 450 \rightarrow 20^\circ\text{C}$ со скоростью $\sim 5^\circ/\text{мин}$.

МП у этого сплава несколько шире, чем у сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ (см. табл. 3.2), но ширина петли гистерезиса практически такая же. При этом следует обратить внимание, что общий уровень критических температур у сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ в два раза выше, чем у сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$!

В структуре БЗР сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ после кратковременного (часового) отжига при 450°C хорошо виден «паркетный» мартенсит (рис. 3.25а). Отсутствие видимых изменений в структуре при увеличении количества термоциклов (рис. 3.25в) свидетельствует о хорошей обратимости МП после выбранного режима предварительного отжига. При удачном дифракционном расположении образца в колонне электронного микроскопа удается зафиксировать слабые

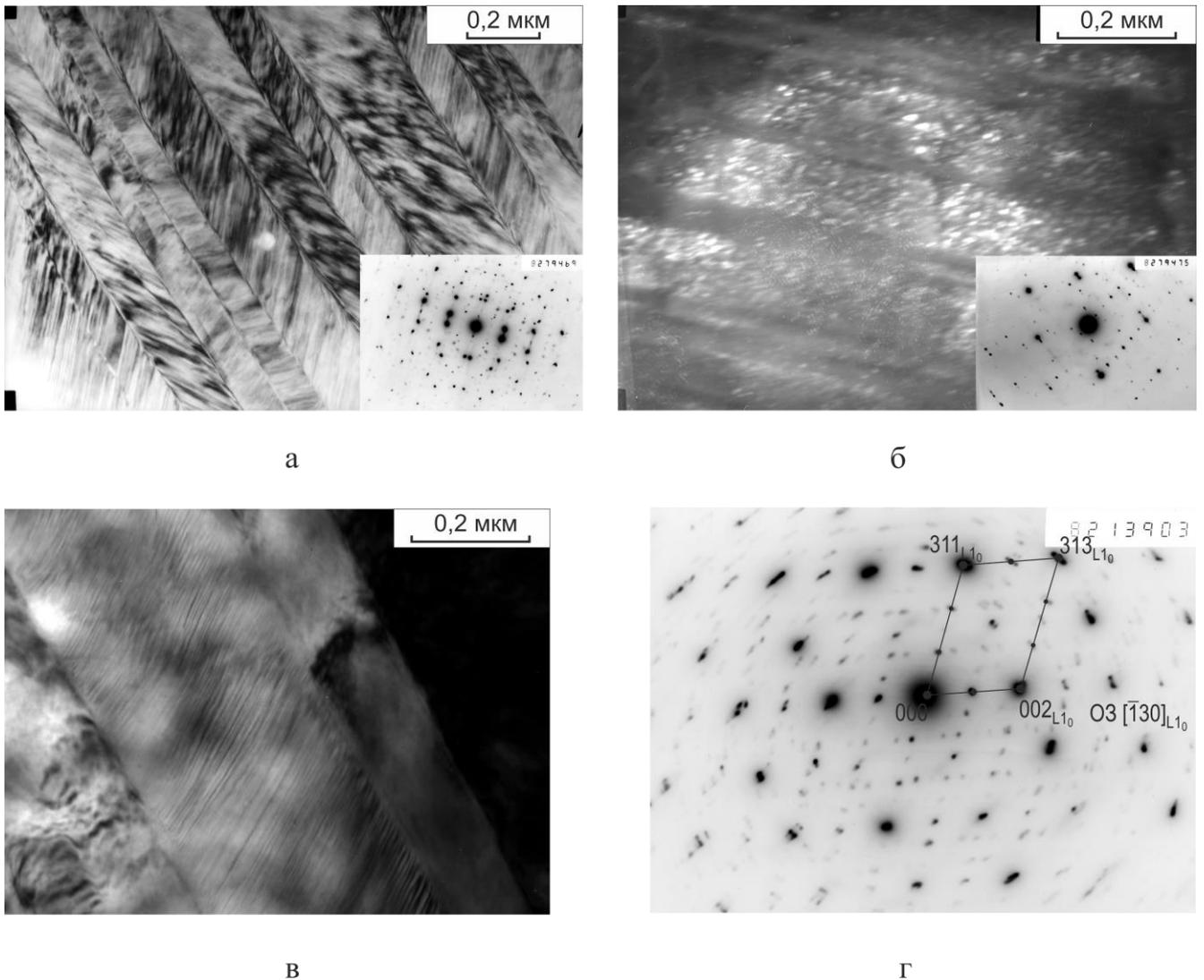


Рисунок 3.25. Структура БЗР сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ после часового отжига при 450°C (а, б) и четырех циклов термоциклирования $20 \leftrightarrow 450^\circ\text{C}$ (в, г) : а, в - светлопольное изображение; б - ТП изображение в рефлексе $1/3 (311)_{L1_0} (03[215]_{L1_0})$; г - микродифракция с (в).

сверхструктурные отражения фазы типа $A_2B(Ni_2Al)$ (см. вставки на рис. 3.25а, б и рис. 3.25г) и засветить в одном из таких рефлексов ультрамелкие частицы на фоне мартенситной матрицы (рис. 3.25б).

3.1.2.4 БЗР сплав $Ni_{66}Al_{34}$

Сплав $Ni_{66}Al_{34}$ – оказался наиболее насыщенным никелем среди испытанных сплавов. Согласно литературным данным [104], его критические температуры МП должны быть значительно выше, чем у предыдущего сплава. Но при обычных измерениях (рис. 3.26) у ленточек в исходном БЗР состоянии определить эти температуры не удастся из-за сильной конкуренции при нагреве двух процессов: МП и распада пересыщенного никелем мартенсита [91, 97, 102, 103]. Хорошо видно, что этот распад более интенсивен, чем в сплаве $Ni_{65}Al_{35}$, и величина $\Delta R_{\text{конеч}}$ оказывается в 2 раза большей.

Была предпринята попытка [102] сделать стабилизирующий отжиг образца из этого сплава по режиму 450°C , 3 ч (рис. 3.27а). Видно, что уже во время прогрева $\Delta R_{\text{отн}}$ увеличилось на 50%, то есть успел произойти сильный распад мартенсита с выделением наночастиц типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$. Затем при получасовой

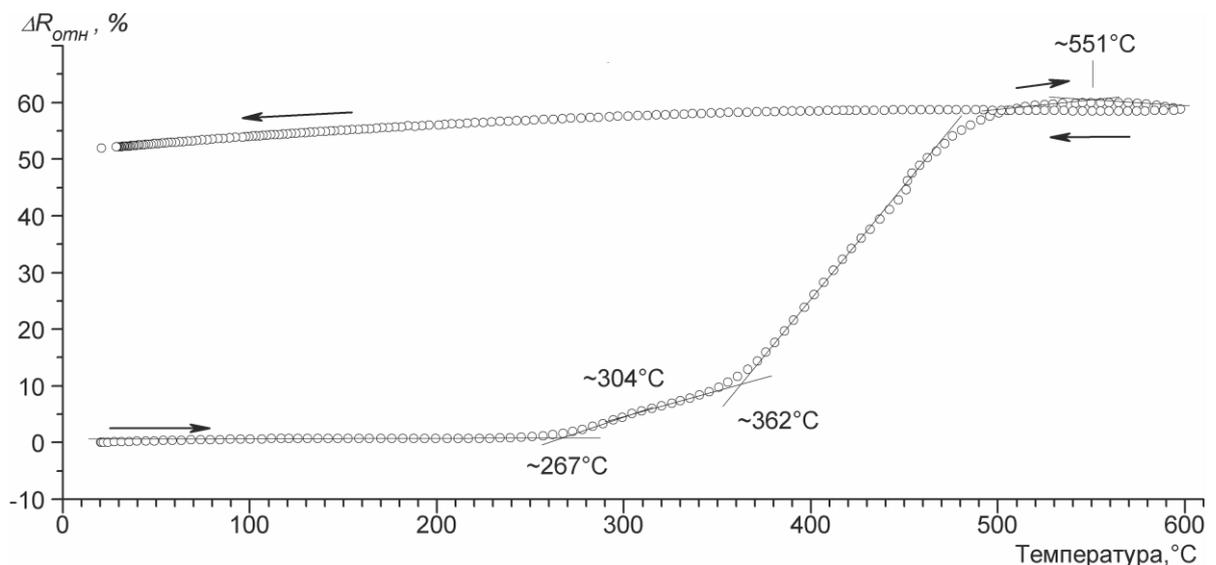


Рисунок 3.26. Температурная зависимость $\Delta R_{\text{отн}}$ БЗР сплава $Ni_{66}Al_{34}$ при термоцикле $(20 \leftrightarrow 600)^\circ\text{C}$.

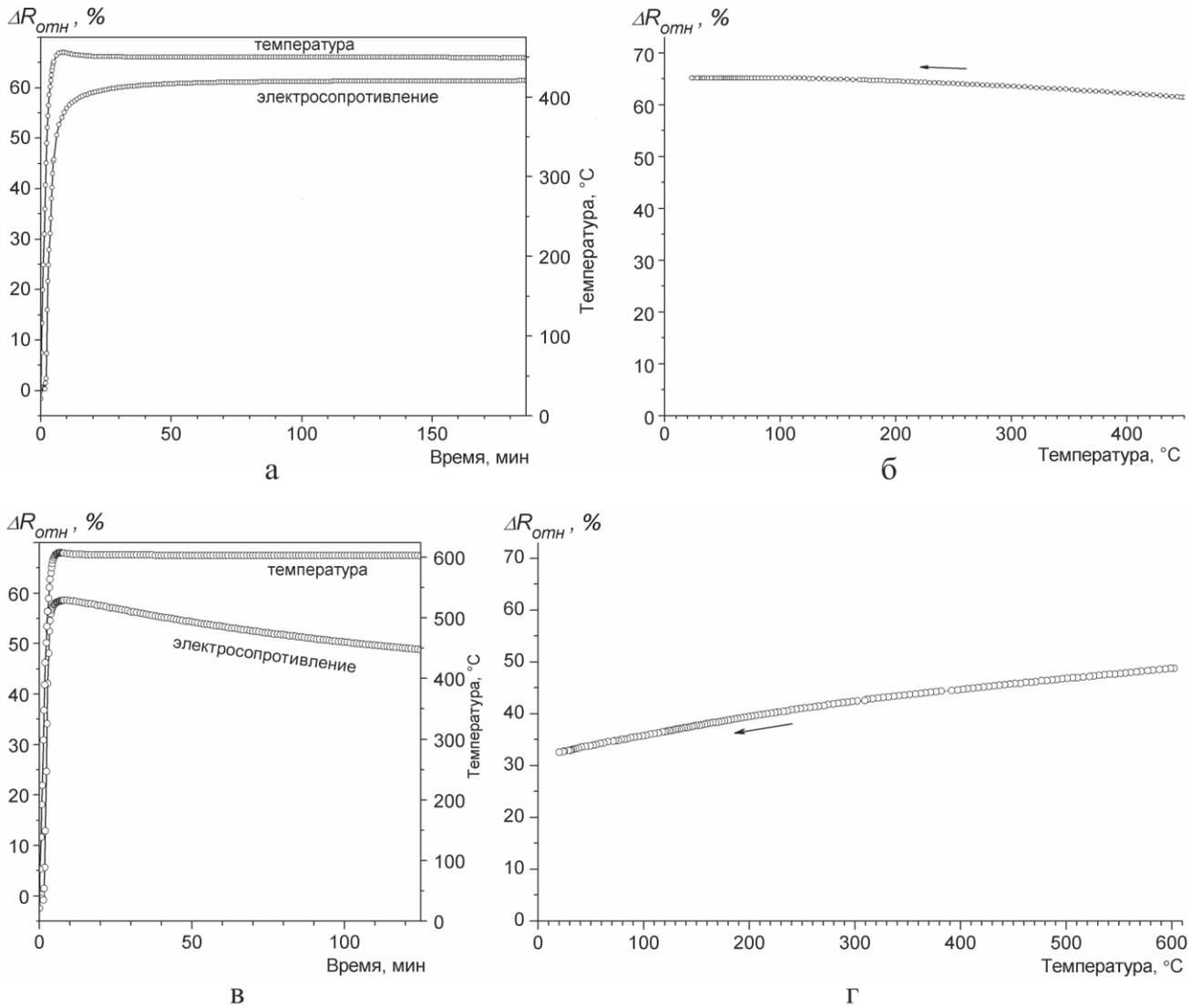


Рисунок 3.27. Изменение $\Delta R_{отн}$ БЗР сплава $Ni_{66}Al_{34}$ в процессе изотермических отжигов и при охлаждении: а, б - отжиг $450^{\circ}C$, 3 ч.; в, г - отжиг $600^{\circ}C$, 2 ч.

изотермической выдержке $\Delta R_{отн}$ увеличилось еще на 10%. В результате при охлаждении (рис. 3.27б) на кривой $\Delta R_{отн}=f(T)$ нет даже намека на прямое МП. Интенсивный распад $L1_0 \rightarrow L1_0 + A_5V_3(Ni_5Al_3)$ происходит во время изотермической выдержки в мартенситной области. После высокотемпературного отжига ($600^{\circ}C$, 2 ч) тоже не удалось получить вторичного мартенситного превращения (рис. 3.27г), так, как и в этом случае упомянутый распад успел произойти во время прогрева (рис. 3.27в). Последующий небольшой изотермический спад $\Delta R_{отн}$ в этом случае связан уже, по-видимому, не только с образованием метастабильных частиц фазы типа $A_2V(Ni_2Al)$, но и с началом классического диффузионного распада $L1_0$ с появлением стабильной фазы $L1_2(Ni_3Al)$ [8, 11, 31]. Такая степень

распада твердого раствора в последнем случае приводит к кардинальному изменению наклона кривой $\Delta R_{\text{отн}}$ при охлаждении с температуры отжига и к объяснимому отсутствию вторичного прямого МП.

Иллюстрацией приведенных выше рассуждений могут служить структуры БЗР сплава $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$, полученные после измерения $\Delta R_{\text{отн}}$ по циклу $20 \leftrightarrow 600^\circ\text{C}$, а также после разных кратковременных изотермических выдержек (рис. 3.28). На рис. 3.28а, полученном при большом увеличении, в мартенситных пластинках, попавших в хорошее отражающее положение, видно сильное двухступенчатое микродвойникование первичных пластинок мартенсита (в сравнении с исходной структурой рис.3.4в, г) с образованием паркетного узора. При несколько ином повороте фольги засвечивается более простая внутренняя структура соседних пластин, но микродвойникование тоже произошло (рис. 3.28б). Частиц фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$ в темнопольных изображениях этого мартенсита надежно засветить не удалось, но на микродифракционных картинках хорошо проявляются присущие только этой сверхструктуре рефлекссы, что видно, например, на вставке в рис. 3.28б. Интересно, что подобные микродифракционные картинки от мартенситных полей получаются и после 2-х часового отжига при максимальной температуре цикла 600°C (рис. 3.28в), но сама внутренняя структура также резко отличается от исходной.

Тот факт, что на структуру мартенсита в этом сплаве наибольшее влияние оказывает распад в мартенситном состоянии при температурах ниже $A_{\text{к}}$, хорошо подтверждается после низкотемпературных изотермических выдержек. Так (рис. 3.28г), после выдержки при 300°C в течение 3 ч крупнопластинчатый мартенсит превращается во внутренне микродвойникованный с паркетным рисунком. При более высоком отжиге (450°C , 6 ч) (рис. 3.28е) происходит некоторое укрупнение частиц фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$, возникших в процессе прогрева, а структура мартенсита (рис. 3.28д) становится похожей на структуру длиннопериодного мартенсита (см. рис. 3.3в, г).

Результаты измерений $\Delta R_{\text{отн}}$ в данном сплаве, приведенные на рис. 3.26 и 3.27, были получены при нагреве образцов со средней скоростью порядка

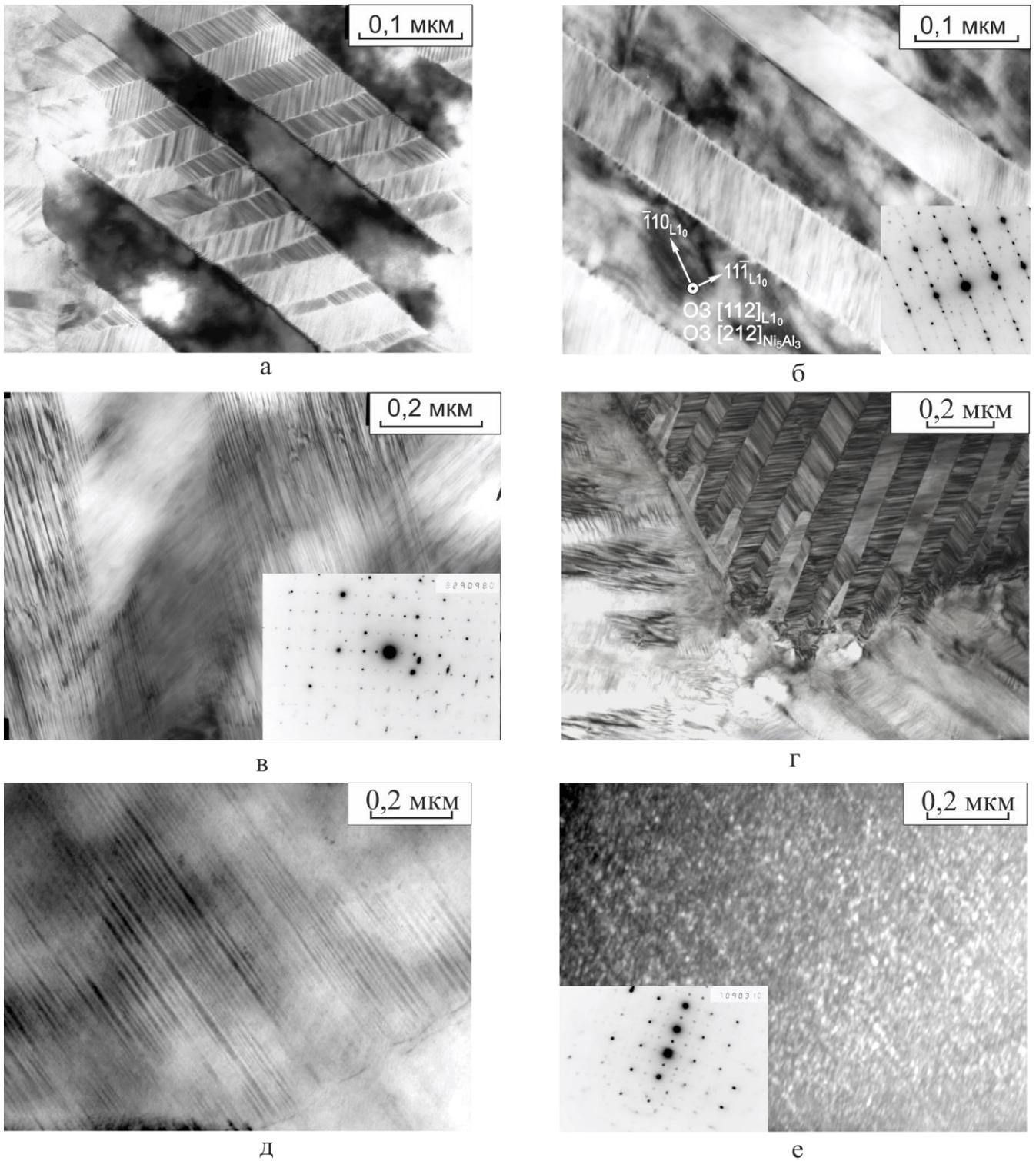


Рисунок 3.28. Структура БЗР сплава $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$ после измерения $\Delta R_{\text{ост}}$ и после изотермических отжигов: а, б - после измерений $\Delta R_{\text{ост}}$. ($20 \leftrightarrow 600$)°С; в - после отжига 600°С, 2 ч.; г - после отжига 300°С, 3 ч.; д, е - после отжига 450°С, 6 ч. (е - ТП в рефлексе $(020)_{S/3}$).

$\sim 100^\circ\text{C}/\text{мин}$. Таким образом подтверждаются данные авторов [105] о невозможности подавления выделения фазы $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ в мартенсите БЗР сплава $Ni_{66}Al_{34}$ при реальных скоростях прогрева образцов в измерительных установках.

3.1.2.5 БЗР сплав $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$

Замена части никеля кобальтом в этом сплаве снимает возникшую проблему. Это хорошо прослеживается по результатам измерений электросопротивления БЗР сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ (рис. 3.29а). Фактическая степень пересыщения матрицы переходными элементами Ni и Co такая же, как и в сплаве $Ni_{66}Al_{34}$, но введение кобальта вместо части атомов никеля резко снизило стремление сплава к распаду по механизму $L1_0 \rightarrow L1_0 + A_5B_3(Ni_5Al_3)$. При обычном методе измерений $\Delta R_{отн} = f(T)$, когда величина $\Delta R_{конеч}$ положительная и большая ($\sim 17\%$), на обеих ветвях экспериментальной кривой хорошо проявляются изгибы, свидетельствующие как об обратном превращении $L1_0 \rightarrow B2$, так и о сдвиговом образовании вторичного, $L1_0$ -мартенсита [91, 97].

По этим изгибам методом касательных четко определяются критические температуры МП (табл. 3.2). При втором цикле измерений (рис. 3.29б) признаков диффузионного распада уже не наблюдается, образуется четкая петля гистерезиса МП, величина $\Delta R_{конеч}$ по сравнению с первым циклом не изменяется, хотя критические температуры МП фиксируются на существенно более низком температурном уровне (см. табл. 3.2).

На рис. 3.30 представлены экспериментальные кривые $\Delta R_{отн} = f(T)$ для сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ при последовательном термоциклировании образца со ступенчатым повышением максимальной температуры цикла измерения: 200, 320, 450 и 550 $^\circ\text{C}$ [88]. При первом цикле 20 \leftrightarrow 200 $^\circ\text{C}$ максимальная температура немного ниже A_n для этого сплава в БЗР состоянии ($A_n^{БЗР} \sim 261^\circ\text{C}$), поэтому, как и следовало ожидать, кривая на рис. 3.30а полностью обратима. При втором цикле измерения,

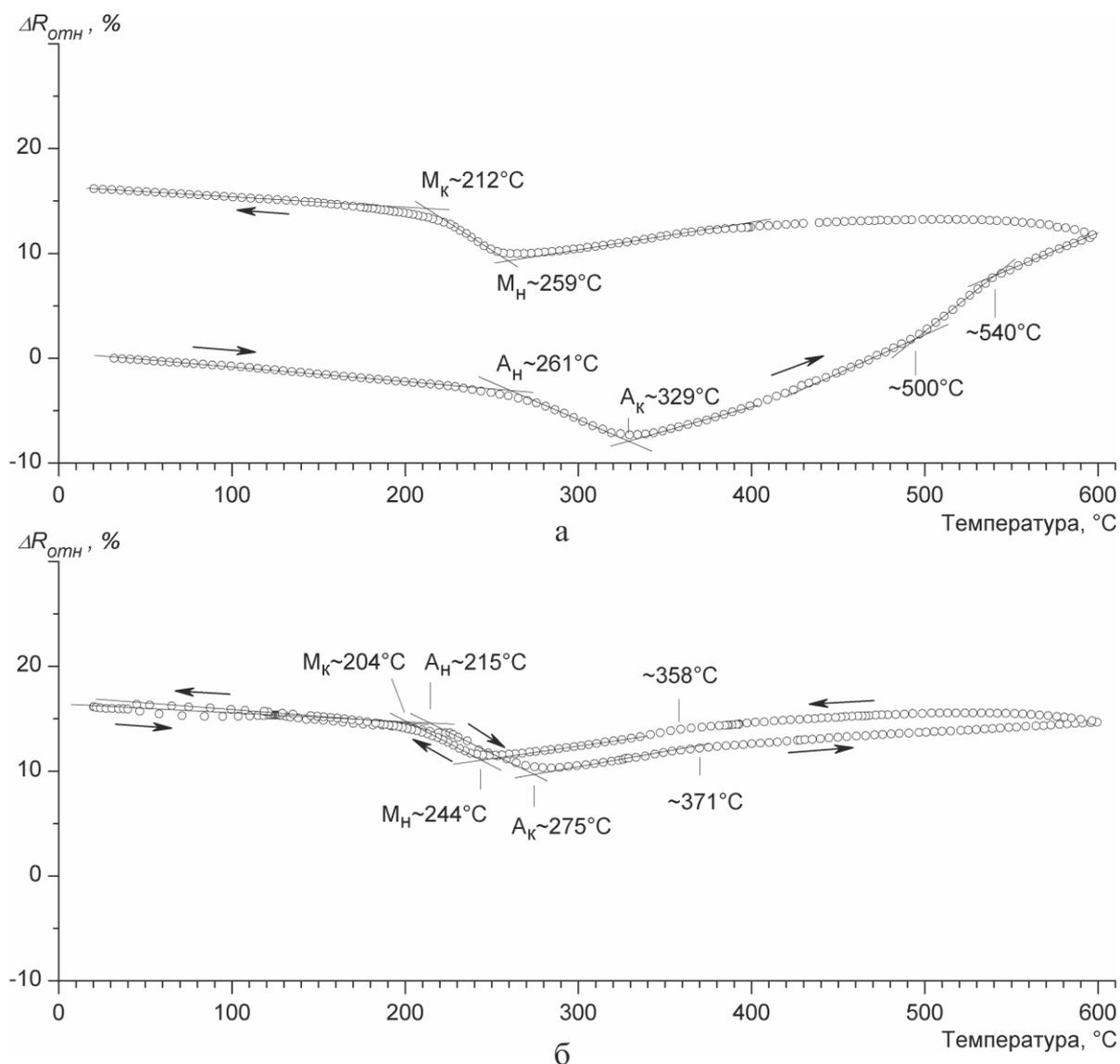


Рисунок 3.29. Температурная зависимость относительного электросопротивления БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ при измерении по циклу ($20 \leftrightarrow 600$)°C: исходное состояние - БЗР ленточка, без термообработки; а - первый цикл; б - второй цикл.

когда максимальная температура цикла была поднята до 320°C, уже четко выявляется полный интервал обратного и последующего прямого МП: от ~240 до 320°C (рис. 3.30б). Гистерезисная петля еще очень тонкая, но сильно наклонена по температуре. Конец обратного МП еще не достигнут ($A_K^{\text{БЗР}} \sim 329^\circ\text{C}$), начала заметного диффузионного распада мартенсита еще не видно ($\Delta R_{\text{конеч}} \sim 0$).

Ситуация кардинально меняется при повышении максимальной температуры цикла измерения до 470°C (рис. 3.30в). Выше температуры 350°C виден резкий подъем кривой на величину $\Delta R_{\text{отн.}} \sim 7\%$, которая при охлаждении необратимо превращается в $\Delta R_{\text{конеч}} \sim 7\%$, что указывает на распад с выделением

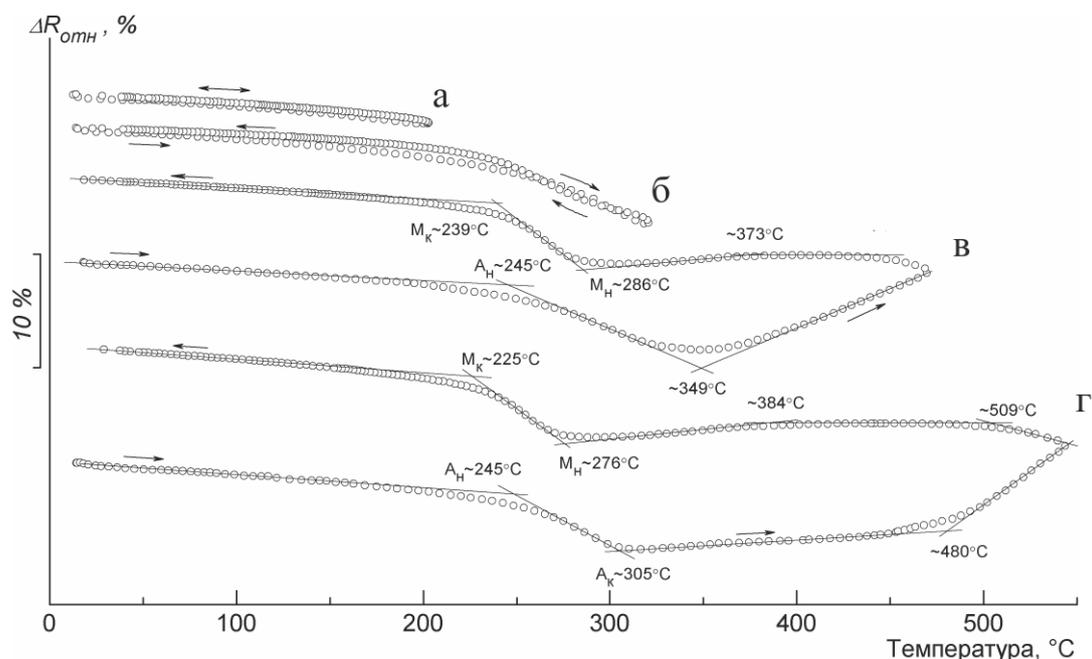


Рисунок 3.30. Температурная зависимость относительного электросопротивления БЗР сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ при измерении по ступенчатым термоциклам.

стабильных наночастиц фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$. Критические точки МП ($A_H=245$, $M_H=286$ и $M_K=239$, °C) четко выявляются, кроме A_K , значение которой трудно определить из-за наложения двух процессов: обратного МП и диффузионного распада мартенсита. В последнем цикле измерений (рис. 3.30г) при нагреве до 550°C отмеченный резкий подъем смещается с 350°C до температуры 480°C , то есть распад части первичного и “вторичного” мартенситов продолжается только после прогрева образца выше максимальной температуры предыдущего цикла. В этом цикле измерений значение $\Delta R_{отн}$ (а значит, и $\Delta R_{конеч}$) еще повышается $\sim 10\%$.

На рис. 3.31 показано, что, как и для сплава $Ni_{65}Al_{35}$ (см. рис. 3.20б), на вид температурной зависимости $\Delta R_{отн}$ БЗР сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ большое влияние оказывает скорость нагрева при измерении характеристик образца [97]. Сравнение (рис. 3.31г) кривой $\Delta R_{отн}$ БЗР ленточки из этого сплава при скорости нагрева $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 400°C (рис. 3.31б) с кривой такого же образца, но со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рис. 3.31а) показывает, что 5-ти кратное замедление нагрева в мартенситной области приводит к практически полному исчезновению обратного сдвигового МП и в сплаве с кобальтом. Это означает переход к полной стабилизации исходной мартенситной структуры. На кривой медленного нагрева

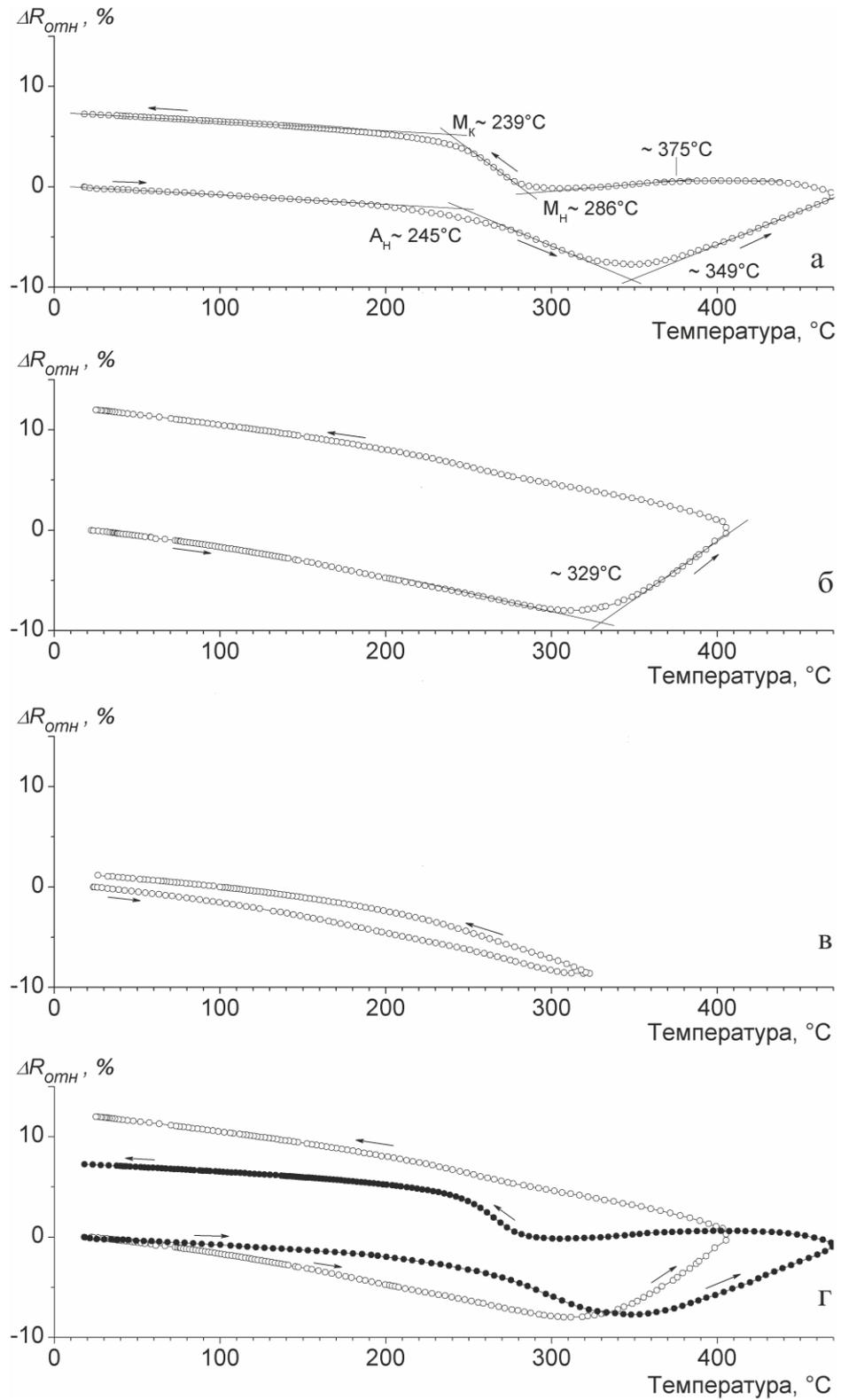


Рисунок 3.31. Влияние скорости нагрева на термоупругое мартенситное превращение в БЗР сплаве $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$: исходное состояние - БЗР ленточки без термообработки;
 а - нагрев-охлаждение $(20 \rightarrow 450 \rightarrow 20)^{\circ}\text{C}$, $V_{H/O} \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;
 б - нагрев-охлаждение $(20 \rightarrow 400 \rightarrow 20)^{\circ}\text{C}$, $V_H \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, $V_O \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;
 в - нагрев-охлаждение $(20 \rightarrow 320 \rightarrow 20)^{\circ}\text{C}$, $V_H \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, $V_O \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;
 г - совмещение кривых (а) и (б).

(рис. 3.31б) резкий изгиб сдвигается влево, а кривая сильнее расширяется, то есть преобладание распада над сдвиговым обратным превращением начинается на 20°C раньше, а степень этого распада ($\Delta R_{\text{конеч}} \sim 13\%$) становится в 2 раза больше. При сравнении двух представленных на рис. 3.31 кривых (б и в) видно, что основной прирост значения $\Delta R_{\text{конеч}}$ происходит в процессе медленного нагрева при температурах выше 300°C . Однако сглаживание “линии первичного нагрева” косвенно указывает на то, что в отмеченных мартенситоподобных превращениях развитие диффузионных (а может быть сдвигово-диффузионных [39]) процессов начинается уже в районе $200\text{-}230^{\circ}\text{C}$, то есть одновременно с началом обратного МП, практически полностью подавляя это превращение.

Сплав с кобальтом оказался заметно стабильнее по отношению к диффузионному распаду, чем предыдущие сплавы: $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и, тем более, $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$. После 3-х часового отжига при 450°C на этом сплаве получены такие же значения критических температур (см. рис. 3.32), как и после часового отжига сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ [97]. В то же время повышение температуры отжига на 100 градусов (отжиг при 550°C , рис. 3.33) повлекло за собой и в сплаве с кобальтом существенное снижение температур МП (см. табл. 3.2).

При многократном термоциклировании $20 \leftrightarrow 450^{\circ}\text{C}$ после отжига при 450°C , 3 ч. критические температуры МП в сплаве $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, как и в сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ практически не изменяются (рис. 3.32 и табл. 3.2), что характеризует высокую термическую стабильность пересыщенного аустенита в этом сплаве после стабилизирующего отжига. Это наглядно хорошо иллюстрируется наложением друг на друга кривых $\Delta R_{\text{отн}} = f(T)$ при термоциклировании (рис. 3.32е). Примечательно, что в этом сплаве выбранный стабилизирующий отжиг приводит к заметно меньшему наклону гистерезисной кривой ($A_{\text{H}} - M_{\text{K}} \sim 10^{\circ}\text{C}$), чем в сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ ($A_{\text{H}} - M_{\text{K}} \sim 20^{\circ}\text{C}$) (см. табл. 3.2). Судя по ходу кривой электросопротивления во время отжига при 450°C (рис. 3.32а), в сплаве с кобальтом (в отличие от сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, см. рис. 3.18а) происходит другой распад: $B2 \rightarrow B2' + A_5B_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$.

В структуре БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ при термоциклировании после выбранного стабилизирующего отжига формируется пластинчатый $L1_0$ -мартенсит

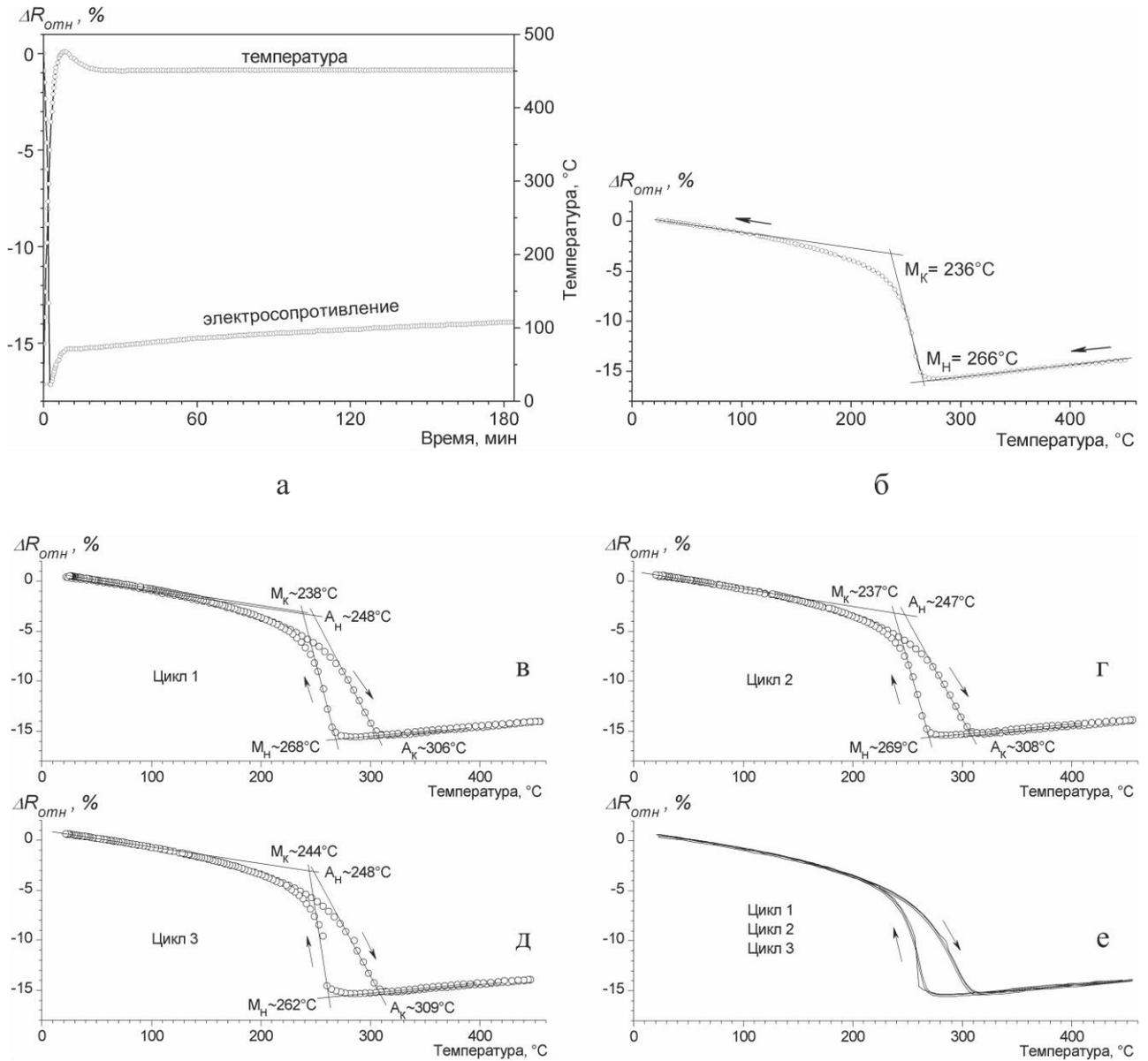


Рисунок 3.32. Изменение $\Delta R_{отн}$ БЗР сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ в процессе изотермического отжига $450^\circ C$, 3 ч. (а), при охлаждении (б), и при термоциклировании ($20 \leftrightarrow 450^\circ C$) после этого отжига (в-е): в - первый цикл; г - второй цикл; д - третий цикл; е - совмещение кривых для 3-х циклов.

без внутреннего микродвойникования, аналогичный первичному (рис. 3.34а, б) [97]. Слабые отражения сверхструктуры типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ на микроэлектронограммах обычно не видны после кратковременного отжига (см. микродифракцию на рис. 3.34б).

Отжиг при $550^\circ C$ (рис. 3.33а) также сопровождается увеличением $\Delta R_{отн}$, следовательно, распад В2-аустенита происходит тоже с выделением частиц фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$. Но при этом резко ухудшаются все характеристики обратимого

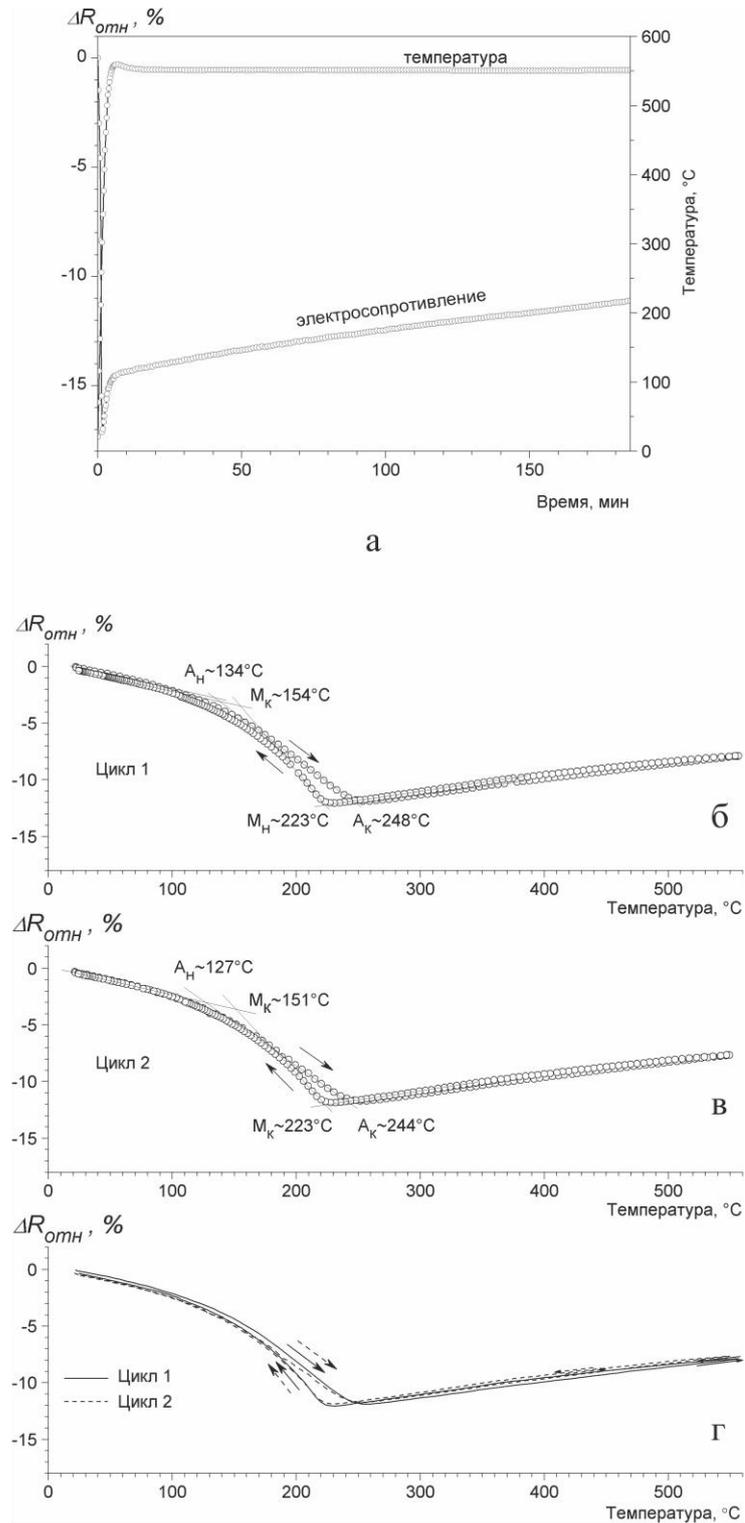


Рисунок 3.33. Влияние выделения наночастиц Ni_5Al_3 на термоупругое мартенситное превращение в сплаве $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$: а - ход кривой относительного электросопротивления при изотермическом отжиге 550°C , 3 ч.; б, в - кривые нагрев-охлаждение ($20 \leftrightarrow 550^\circ\text{C}$), циклы: 1(б), 2(в); г - совмещение циклов нагрев-охлаждение.

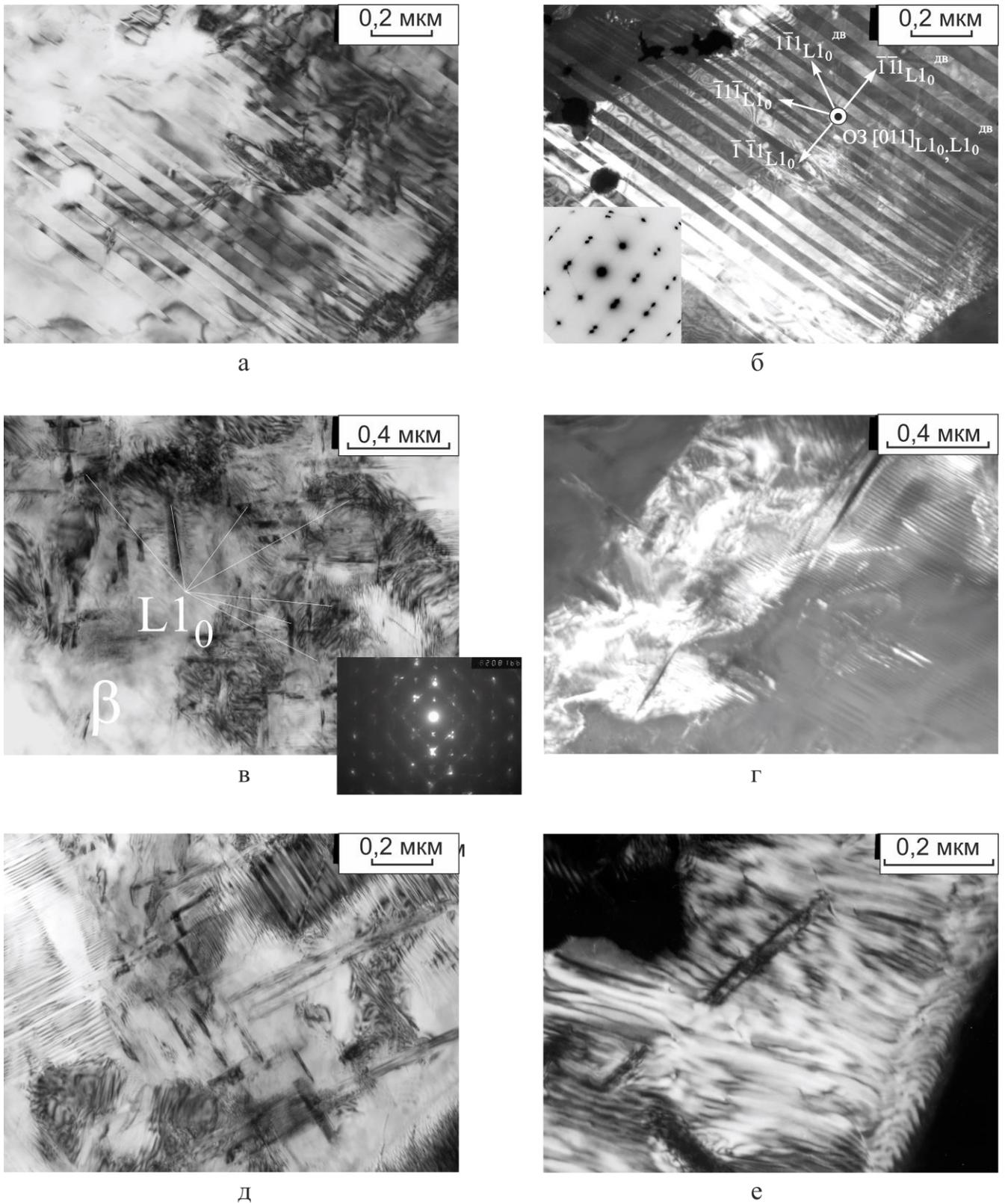


Рисунок 3.34. Структура БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ после отжига 450°C , 3 ч. и трёх циклов ($20 \leftrightarrow 450$) $^\circ\text{C}$ (а, б), после отжига 550°C , 3 ч. (в, г) и после 550°C , 3 ч. и двух циклов ($20 \leftrightarrow 550$) $^\circ\text{C}$ (д, е) : а, в, д - светлопольные изображения, б - ТП изображение в рефлексе $(1\bar{1}1)_{L1_0}$, г - ТП изображение в рефлексе $(\bar{1}11)_{L1_0}$.

МП: критические температуры снижаются почти на 100 град., интервалы МП растягиваются почти в 2 раза, также в 2 раза увеличивается наклон гистерезисной петли (рис. 3.33б-г). Заметно изменяется и структура «вторичного» мартенсита (рис. 3.34в-г), появляются признаки незавершенности МП и участки стабильного В2-аустенита (рис. 3.34в, е).

Таким образом, использование предлагаемого отжига БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ в В2-аустенитном состоянии при 450°C позволяет понизит склонность к распаду мартенсита ($\text{L1}_0 \rightarrow \text{L1}_0 + \text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$). Так, вполне можно добиться следующих значений критических температур этого превращения [102, 106]:

- температура начала превращения $\text{L1}_0 \rightarrow \text{В2}$: от 235 до 261°C ;
- температура конца превращения $\text{L1}_0 \rightarrow \text{В2}$: от 300 до 320°C ;
- температура начала превращения $\text{В2} \rightarrow \text{L1}_0$: от 255 до 275°C ;
- температура конца превращения $\text{В2} \rightarrow \text{L1}_0$: от 205 до 240°C .

3.1.2.6 БЗР сплав $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$

В отличие от кобальта в сплаве $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, в котором этот легирующий элемент является аналогом никеля [14], кремний в сплавах Ni-Al играет противоположную роль. Кремний в подобных сплавах всегда замещает атомы алюминия в его подрешетке, обычно стабилизируя В2-аустенит [15]. Кроме того, замечено, что кремний в сплавах Ni-Al активизирует распад аустенита с образованием фазы типа $\text{A}_2\text{B}(\text{Ni}_2\text{Al})$ [88, 91, 97]. Было интересно проследить, как кремний влияет на мартенситный сплав $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ в МЗ состоянии при замене 2 ат. % алюминия. Температурная зависимость относительного электросопротивления образца сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ в исходном состоянии (после БЗР) при однократном циклировании $20 \leftrightarrow 600^\circ\text{C}$ была показана на рис. 3.13, а при растяжении по оси относительного электросопротивления – на рис. 3.35. Сразу

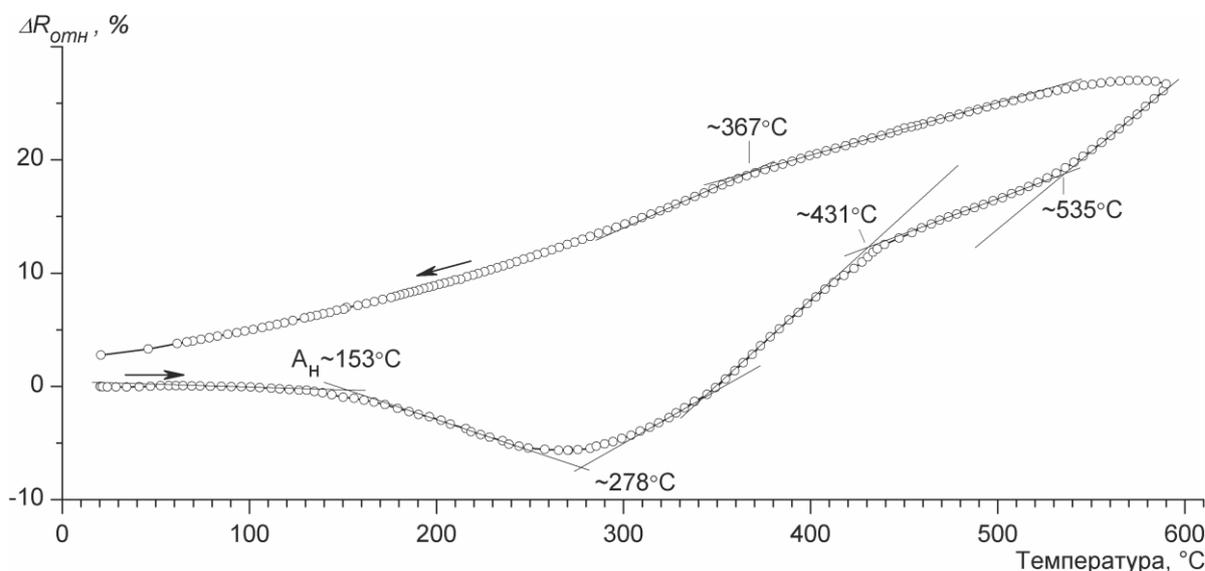


Рисунок 3.35. Температурная зависимость относительного электросопротивления БЗР сплава $Ni_{64}Al_{34}Si_2$: исходное состояние БЗР ленточка без термообработки; режим обработки - нагрев-охлаждение ($20 \rightarrow 600 \rightarrow 20$)°C, $V_{н/о} \sim 5^\circ C/мин.$

можно отметить [88, 91, 97], что эта кривая сильно отличается от кривой для сравниваемого сплава $Ni_{64}Al_{36}$ (см. рис. 3.16). Во-первых, значение температуры начала обратного МП ($A_H^{БЗР}$), равное $153^\circ C$, на 40 градусов выше, чем у двойного сплава; во вторых, нет признаков МП при охлаждении после нагрева до $600^\circ C$; в-третьих, ход кривой при нагреве более похож на аналогичные кривые высоконикелевых сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{66}Al_{34}$. Так, при нагреве выше $278^\circ C$ виден такой же, как и у этих сплавов, резкий подъем зависимости относительного электросопротивления, указывающий на развитие распада остаточного мартенсита с выделением наночастиц фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$. Сильное замедление температурного роста $\Delta R_{отн}$ в интервале $430-535^\circ C$ говорит о интенсивном выделении фазы типа $A_2B(Ni_2Al)$.

Отличие сплава $Ni_{64}Al_{34}Si_2$ от сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{66}Al_{34}$ начинает проявляться при охлаждении. Главным является резкое температурное снижение кривой, что приводит к малой, хотя и положительной, величине $\Delta R_{конеч} = 2-3\%$. На кривой охлаждения не видно признаков МП. На микроэлектронограммах видны отражения от частиц фазы $A_2B(Ni_2Al)$, хотя самих частиц не видно. Таким образом, хотя часть мартенсита стабилизируется частицами фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$, но часть успевает сдвиговым путем превратиться в В2-аустенит,

который активно снижает свое пересыщение никелем (и кремнием!) при температурах выше 430°C за счет выделения частиц фазы типа $\text{A}_2\text{B}(\text{Ni}_2\text{Al})$.

На рис. 3.36а, б показан пример структуры мартенсита сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ после отжига (450°C , 2 ч., охлаждение в воде). Видны только внутренне двойникованные пластины мартенсита, тогда как на электронограмме появляются дополнительные сверхструктурные рефлексy на расстоянии $1/3$ от структурных рефлексов, свидетельствующие о наличии фазы типа $\text{A}_2\text{B}(\text{Ni}_2\text{Al})$.

В отличие от высоконикелевых сплавов, в структуре отожженного при 600°C , 2 ч сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ наряду с первичным стабилизированным мартенситом возникает много участков В2-аустенита с многочисленными выделениями плоских чечевицеобразных частичек фазы типа $\text{A}_2\text{B}(\text{Ni}_2\text{Al})$ (рис. 3.36в, г), которые активно снижают насыщение В2-аустенита никелем, оставляя его стабильным при комнатной температуре. Следовой анализ показывает, что эти частички залегают в плотноупакованных плоскостях аустенита $\{211\}_{\text{B}2}$.

Для сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$, как и для сплава с кобальтом $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, была проведена резистометрия [88, 97] при последовательном ступенчатом термоциклировании БЗР ленточки (рис. 3.37). При первом цикле измерений $20 \leftrightarrow 200^{\circ}\text{C}$ образец попадает в температурную область МП, но, по всей видимости, нагрев недостаточен для начала диффузионного распада первичного мартенсита. Видна полная обратимость и совпадение кривых нагрева и охлаждения (рис. 3.37а). При втором цикле измерений $20 \leftrightarrow 320^{\circ}\text{C}$ на кривой уже формируется полная гистерезисная петля МП (рис. 3.37б), по которой можно четко определить все 4 критические температуры. Видно, что при охлаждении правая часть кривой уже не совпадает с кривой нагрева. Но величина $\Delta R_{\text{конеч}}$ остается практически нулевой, то есть частицами фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$ фиксируется только небольшая часть мартенситных пластинок. Таким образом, без перегревов этот сплав может вполне считаться сплавом с ВТЭПФ. Третий нагрев до более высокой температуры $20 \leftrightarrow 500^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.37в) приводит уже к активному диффузионному распаду В2-аустенита. В результате заметного ухода атомов никеля из матрицы температурный интервал вторичного МП сдвигается

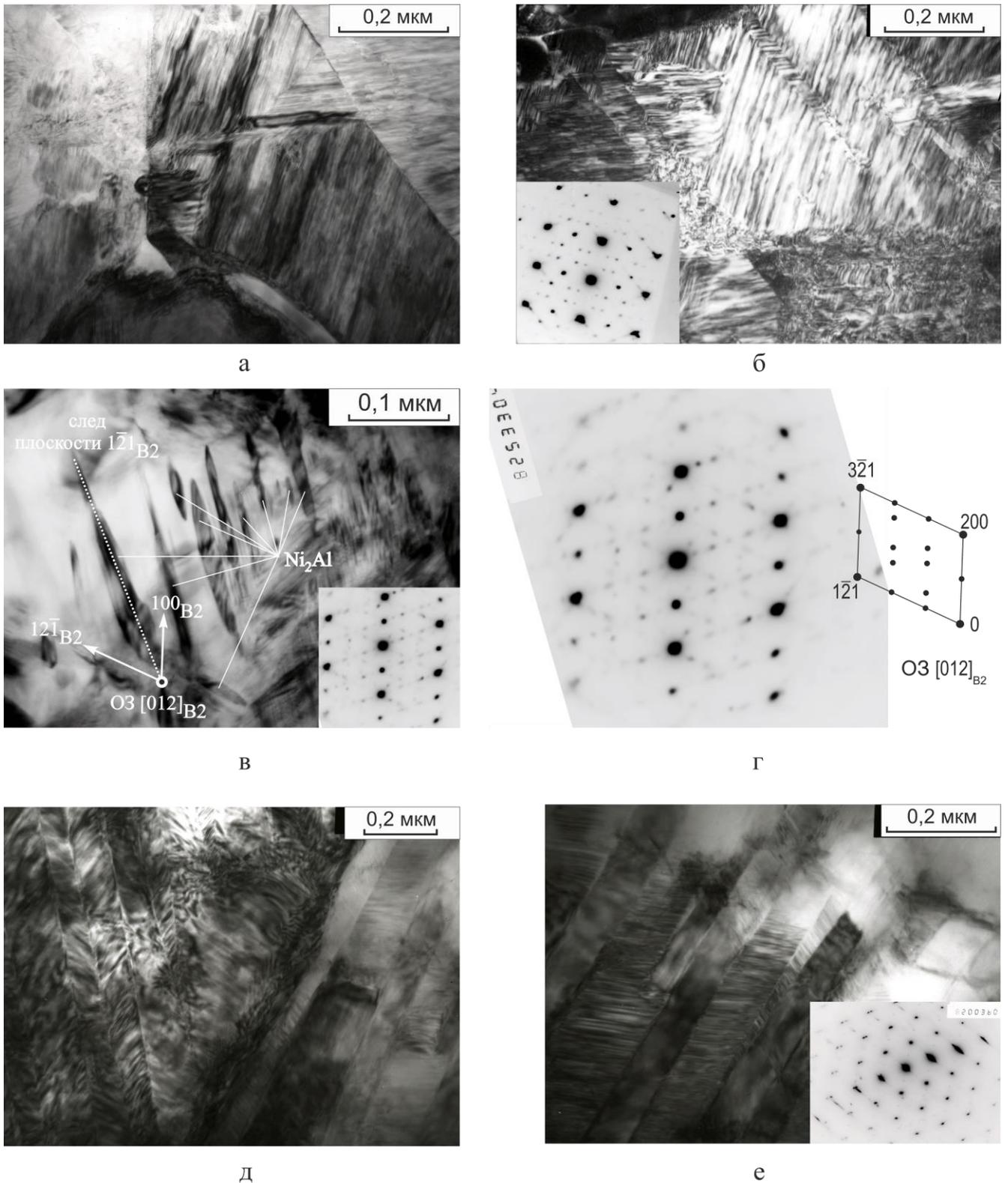


Рисунок 3.36. Структура БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Si}_2$ после отжигов 450°C , 2ч (а, б) и 600°C , 2 ч. (в, г) охлаждение в воде и после отжига при 300°C , 3 ч. и измерения $\Delta R_{\text{отн}}$ ($300 \rightarrow 20$) $^\circ\text{C}$ (д, е): а, в, д, е - светлопольные изображения, б - ТП изображение в рефлексе $(11\bar{1})_{L10}$; г - расшифровка электронограммы с (в).

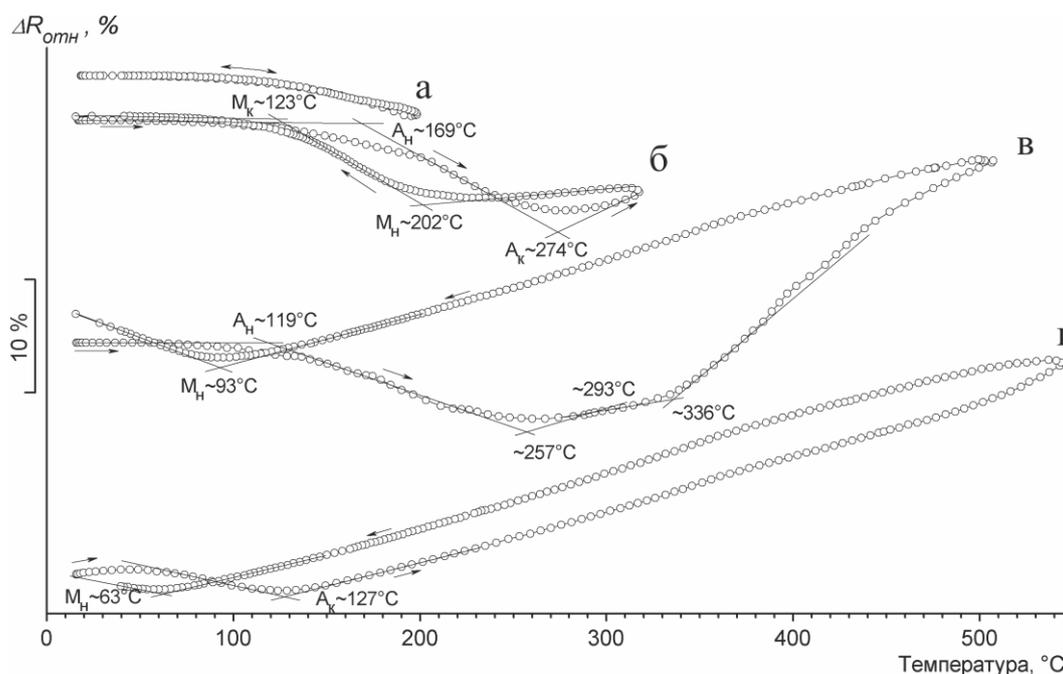


Рисунок 3.37. Изменение $\Delta R_{отн}$ БЗР сплава $Ni_{64}Al_{34}Si_2$ при ступенчатом термоциклировании.

резко влево: температура M_H уменьшается больше, чем на 100 градусов, а температура M_K вообще становится отрицательной. Сплав теряет свойства сплава с ВТЭПФ, хотя, как видно из последней кривой (рис. 3.37г), мартенситные точки обратного МП еще остаются выше $100^\circ C$. При повторном прогреве образца до температуры $550^\circ C$ (выше предыдущей на $50^\circ C$) диффузионный распад гораздо менее развит, но температурный интервал МП продолжает снижаться.

На последующем рис. 3.38 представлена экспериментальная кривая электросопротивления БЗР сплава $Ni_{64}Al_{34}Si_2$ после 3-х часового отжига при $450^\circ C$. В отличие от сплава с кобальтом $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ (см. рис. 3.32), отжиг $450^\circ C$ БЗР сплава $Ni_{64}Al_{34}Si_2$ сопровождается сильным распадом В2-аустенита и резким снижением критических температур МП. Сразу после отжига $450^\circ C$ 3 ч. (рис. 3.39а, б) (а не после отжига и нагрева до $600^\circ C$) точка M_H падает на $150^\circ C$ по отношению к наиболее щадящему режиму нагрев/охлаждение (цикл $20 \leftrightarrow 300^\circ C$ без отжига, см. рис. 3.37б) и на 110 градусов по отношению к 3-х часовому отжигу при $300^\circ C$ (рис. 3.39в, г).

Полученные из кривых значения критических температур, внесенные в табл. 3.2, показывают, что эти данные в БЗР сплава $Ni_{64}Al_{34}Si_2$ по всем параметрам

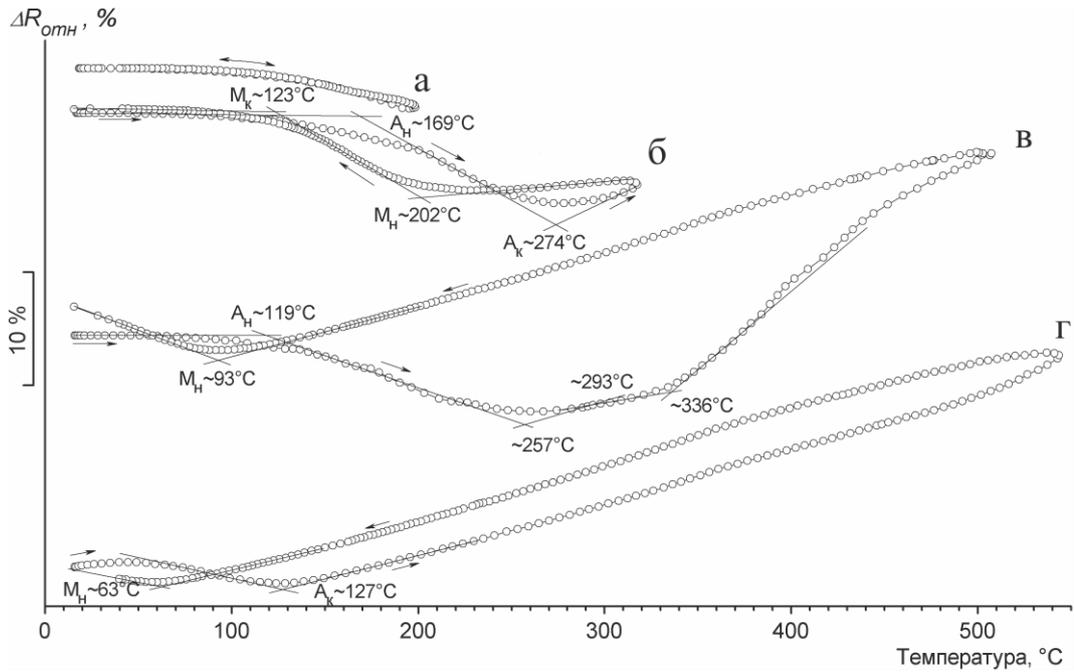


Рисунок 3.37. Изменение $\Delta R_{отн}$ БЗР сплава $Ni_{64}Al_{34}Si_2$ при ступенчатом термоциклировании.

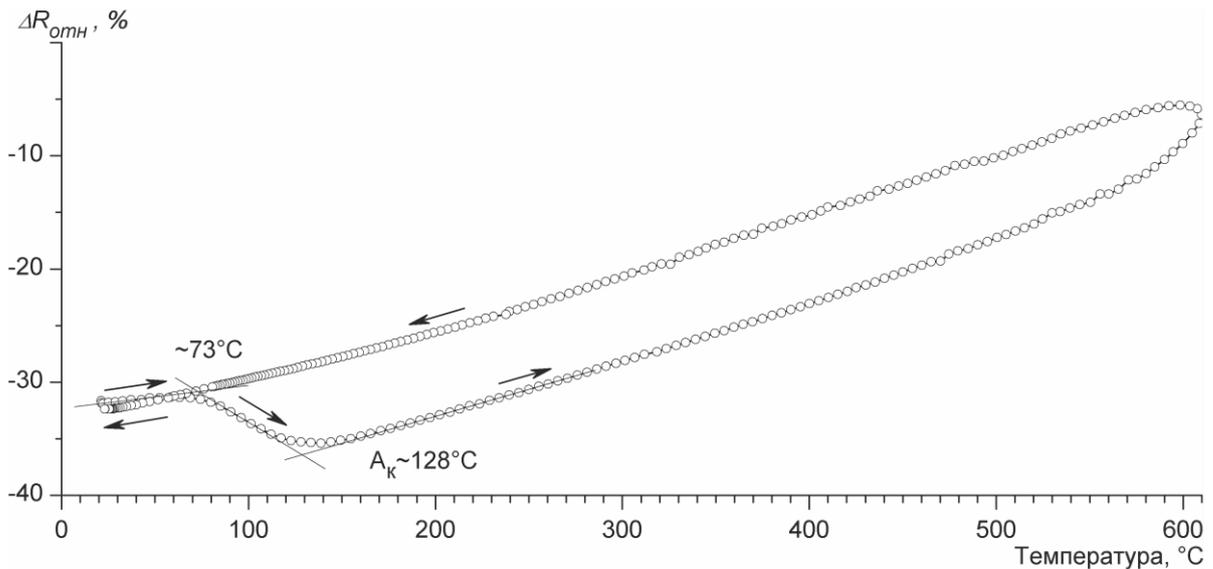


Рисунок 3.38. Температурная зависимость относительного электросопротивления БЗР сплава $Ni_{64}Al_{34}Si_2$ после отжига $450^\circ C$, 3 ч., охл. с печью.

намного хуже, чем в сплавах $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$, а по характеристикам гистерезисной петли – и чем в сплаве $Ni_{65}Al_{35}$. Но в дальнейшей работе нужно обратить внимание на предварительный отжиг рассматриваемого БЗР сплава при $300^\circ C$. Все мартенситные точки после такой термообработки стабилизируются на уровне, превышающем $100^\circ C$ (см. табл. 3.2), и при дальнейшей корректировке этот сплав может рассматриваться как сплав с ВТЭПФ. Структура такого «не перегретого» сплава показана на рис. 3.36д, е.

3.1.2.7 БЗР сплав $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$

Последний сплав в рассматриваемой серии экспериментальных материалов сплав $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$. Считается [17], что атомы хрома могут равновероятно замещать в В2-решетке никель-алюминиевых сплавов, как атомы никеля, так и атомы алюминия. Исходя из этого, можно предположить, что сплав должен быть близок к сплаву $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$. И, правда, температурная зависимость относительного электросопротивления очень близка к зависимости сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, в так же сплава $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$ [91], что хорошо видно из сравнений графика на рис. 3.40а с графиками на рис. 3.20а и 3.26. На этой кривой электросопротивления мартенситные превращения как обратное, при нагреве, так и вторичное прямое, никак не проявляются. Это говорит о том, что в процессе нагрева мартенсита идет его распад с образованием наноразмерных выделений фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$ (микродифракция на рис. 3.41а, г). На микродифракции удалось зафиксировать сверхструктурные рефлексy на $\frac{1}{4}$ от структурных рефлексов, что свидетельствует о выделении частиц фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$. Размеры частиц очень маленькие, и в темном поле не удалось их засветить. В высоко температурной области возможно выделение наночастиц третьей фазы на основе $\alpha\text{-Cr}$. На выделение этой фазы указывает куполообразный вид кривой электросопротивления во время нагрева в интервале 400-600°C (рис. 3.40а). Как и в случае сплава $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$, ход кривой электросопротивления при охлаждении практически прямолинеен (рис. 3.40а). И по величине $\Delta R_{\text{конеч}}$ после первого цикла, равной ~35%, эти сплавы очень схожи. При втором цикле измерений указанные диффузионные процессы уже не получают заметного развития. Прямолинейная кривая нагрева второго цикла накладывается на кривую охлаждения первого цикла, а кривая последнего охлаждения к комнатной температуре приходит очень немного (на 2-3%) ниже кривой нагрева (рис. 3.40б, в).

На рис. 3.42а представлены экспериментальные кривые измерения электросопротивления у БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$, полученные во время часовой

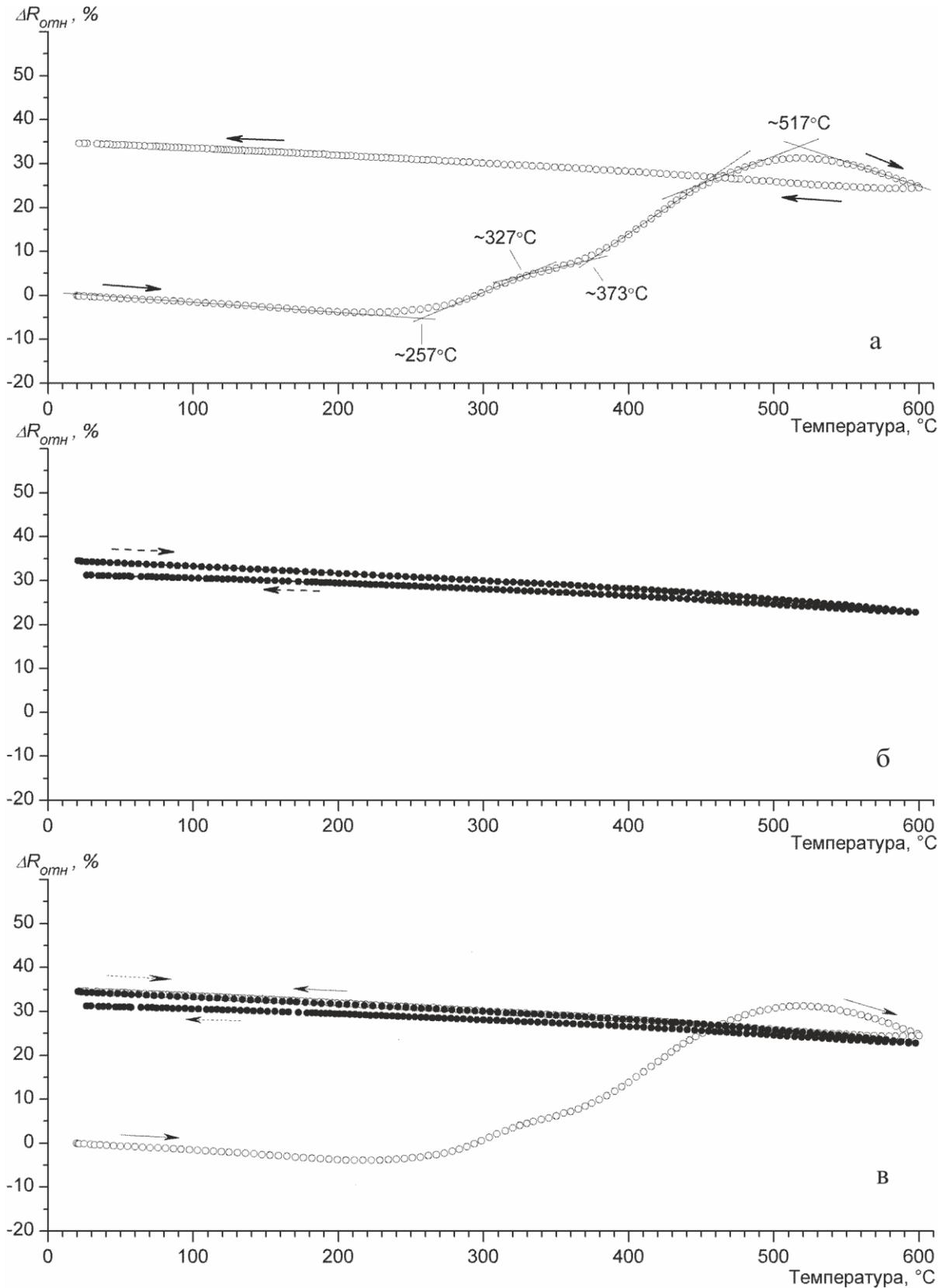
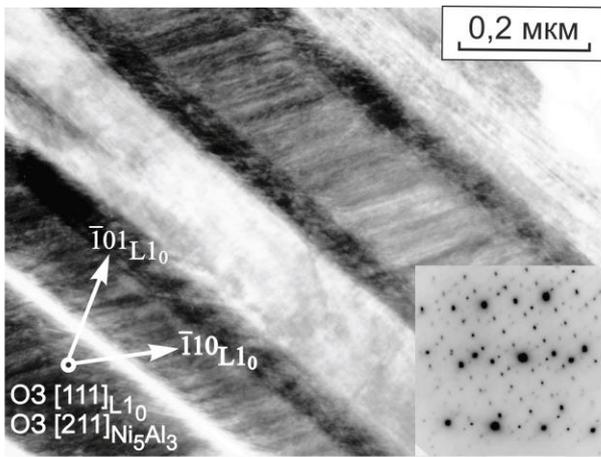
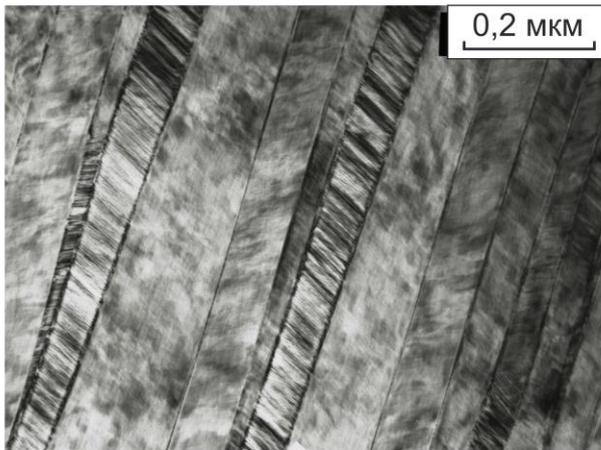


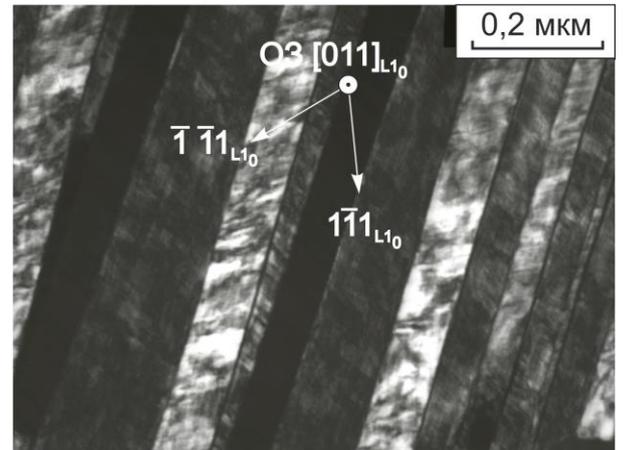
Рисунок 3.40. Изменение относительного электросопротивления БЗР сплава $Ni_{64}Al_{32}Cr_4$ при нагреве и охлаждении со скоростью $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$: исх. сост. - БЗР ленточка, без термообработки; а - первый цикл $20 \leftrightarrow 600^\circ\text{C}$; б - второй цикл $20 \leftrightarrow 600^\circ\text{C}$; в - совмещение а и б.



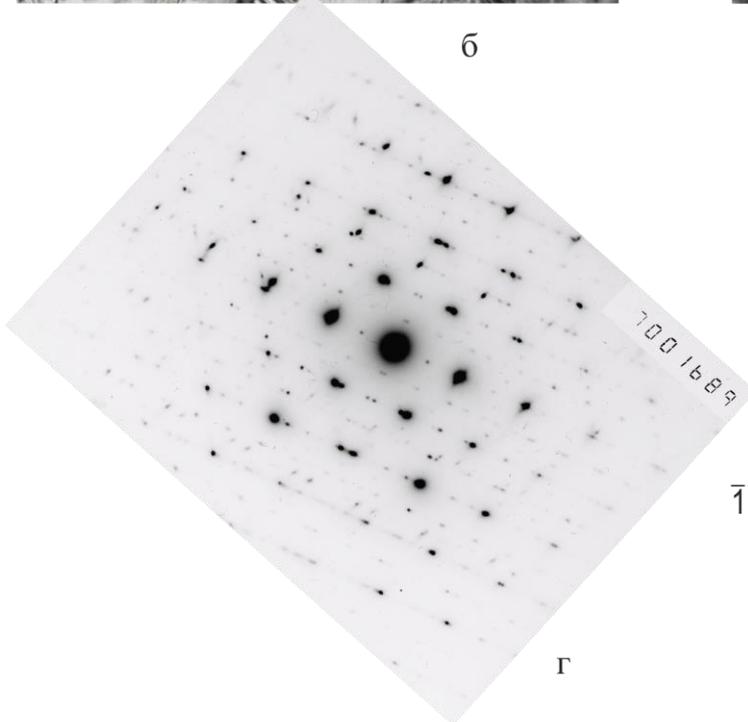
а



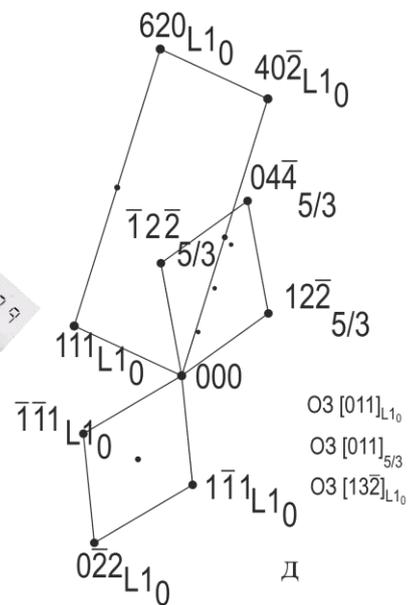
б



в



г



д

Рисунок 3.41. Структура БЗР сплава $Ni_{64}Al_{32}Cr_4$ после двойного цикла $(20 \leftrightarrow 600)^\circ C$: а, б - светлопольные изображения; г - ТП изображение в рефлексе $(111)_{L1_0}$; г - электрограмма с (б); д - схема расшифровки (г).

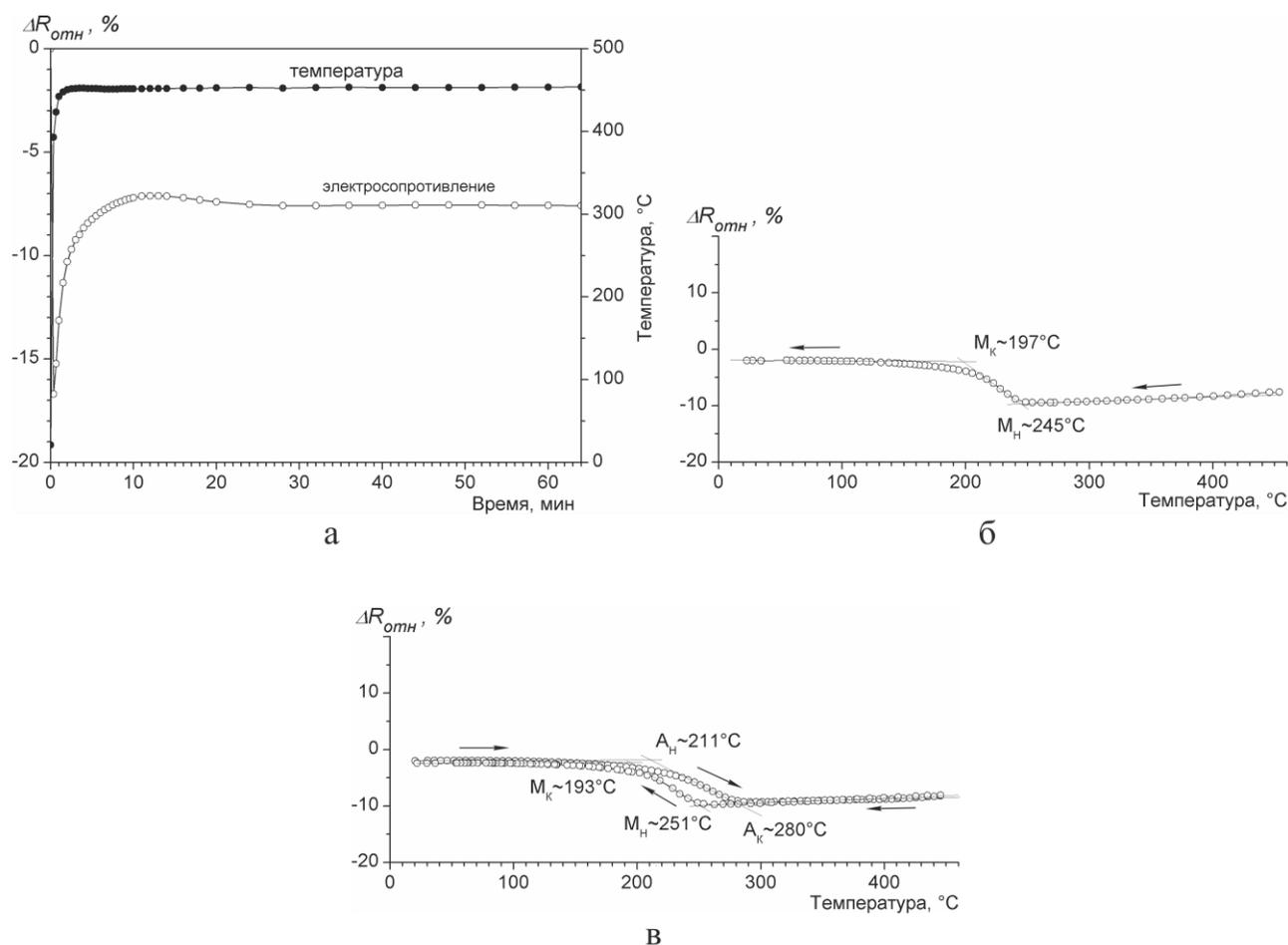


Рисунок 3.42. Экспериментальные зависимости $\Delta R_{отн}$ для БЗР сплава $Ni_{64}Al_{32}Cr_4$: а - в процессе отжига при $450^{\circ}C$; б - в процессе охлаждения после отжига; в - в процессе цикла $20 \leftrightarrow 450^{\circ}C$ после отжига со скоростью нагр./охл. $\sim 5^{\circ}C/мин.$

изотермической выдержки ленточки из сплава с хромом при температуре $450^{\circ}C$, быстро прогретой (средняя скорость $180^{\circ}C/мин$) до этой температуры. Видно, что в процессе быстрого прогрева обратное МП хотя бы частично успевает пройти: $\Delta R_{отн}$ уменьшается на 17% в отличие от 7% при линейном нагреве в измерительной установке (рис. 3.40а). Дальнейший быстрый 10-ти минутный подъем кривой на 10% проходит уже не только в мартенситном, но и аустенитном состоянии, поэтому закрепляющий эффект наночастиц фазы типа $A_5V_3(Ni_5Al_3)$ значительно снижен. Небольшое, но заметное снижение кривой электросопротивления от 10-ой до 20-ой минуты выдержки отличает этот сплав от предыдущих исследованных сплавов. Причиной здесь может быть обеднение аустенита по хрому и по никелю. При охлаждении сразу после указанного отжига появляется четкий температурный интервал прямого вторичного МП (рис. 3.42б)

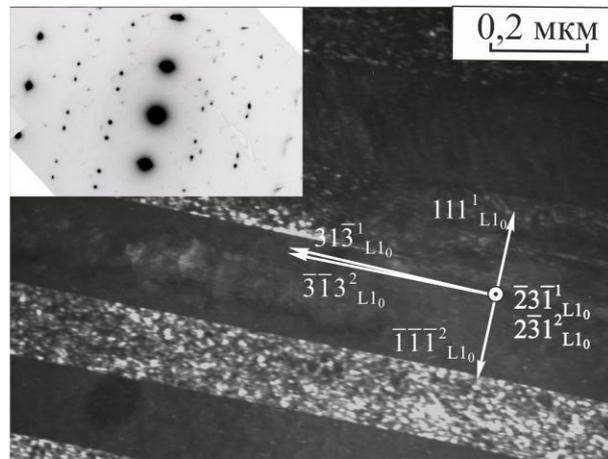


Рисунок 3.43. Структура БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ после отжига 450°C , 1 ч и 1 цикла $20\leftrightarrow 450^\circ\text{C}$: ТП в рефлексе $1/3(\bar{4} \bar{2} 2)_{L10}$.

с достаточно высокими значениями критических температур: $M_n=245^\circ\text{C}$, а $M_k=197^\circ\text{C}$. При дальнейшем измерении в цикле $20\leftrightarrow 450^\circ\text{C}$ выявляется четкая гистерезисная петля на ходе кривой электросопротивления (рис. 3.42в). После отжига и последующего измерения $\Delta R_{\text{отн}}$ в структуре БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ наблюдается внутренне двойникованный пластинчатый мартенсит подобный приведенному на рис. 3.41б и аналогичный исходному (рис. 3.5в). Стабилизатором обратимости МП в этом сплаве являются микрочастицы со сверхструктурой типа $\text{A}_2\text{B}(\text{Ni}_2\text{Al})$, выделяющиеся при отжиге в аустените и наследуемые мартенситом (рис. 3.43). Восстановленные кратковременным отжигом критические температуры и характеристики этой петли МП внесены в табл. 3.2. Таким образом, БЗР сплав $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ после отжига при 450°C , 1 ч. можно рассматривать как потенциально возможный сплав с ВТЭПФ.

3.2 Эффект памяти формы в сплавах на основе Ni-Al

Исследования, проведенные в настоящей главе, показали, что у БЗР сплавов на основе Ni-Al при определенных условиях мартенситное превращение обратимо. Это является одним из условий для проявления ЭПФ. Крупнозернистые

мартенситные сплавы Ni-Al довольно хрупкие [51, 52]. Измельчение зерна может повысить пластичность сплавов [50]. Для проверки такой возможности было выполнено измерение пластичности на изгиб, а также эксперимент по визуальному проявлению ЭПФ.

3.2.1 Пластичность и величина ЭПФ в крупнозернистом состоянии

Чтобы иметь наглядное сравнение ЭПФ в КК и БЗР состоянии сплавов на основе Ni-Al в начале было изучено восстановление формы у КЗ сплавов. С помощью искровой резки были получены дисковые образцы толщиной 0,35 мм и диаметром 8 мм из КЗ сплавов Ni₆₅Al₃₅ и Ni₆₄Al₃₆. Затем образцы механически утонялись на шлифовальной бумаге. Образец сплава Ni₆₄Al₃₆ стал разрушаться уже при механической шлифовке (см. рис. 3.44). Один образец удалось утонить до толщины 290 мкм, после этого он потрескался (см. рис. 3.44а). Второй образец из того же сплава удалось утонить до 190 мкм, затем с помощью электрополировки до 140 мкм. Вовремя электрополировки образец стал разрушаться по границам зерен (рис. 3.44б).

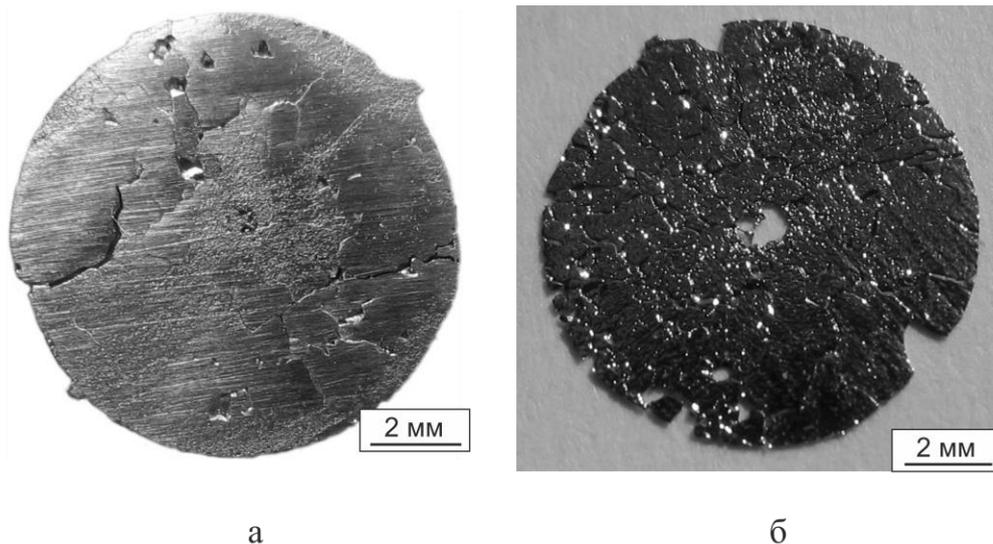


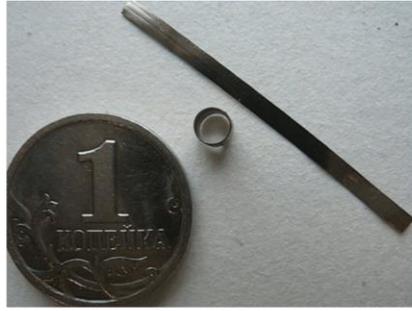
Рисунок 3.44. Литой КК сплав Ni₆₄Al₃₆ отжиг 1200°C 5 ч. охл. в воде:
а - вид фольги после шлифовки, толщина 290 мкм;
б - вид фольги после шлифовки и электрополировки, толщина 140 мкм.

Сплав $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$. Первый образец КЗ сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ во время шлифовки разрушился при толщине 230 мкм. Второй образец удалось утонить до 120 мкм. С помощью электрополировки его толщину удалось уменьшить до 70 мкм. Этот образец был изогнут на оправке диаметром 14 мм, что соответствует деформации изгибом $\sim 0,5\%$. Однако, во время изгиба в образе появились трещины по границам зерен.

Таким образом, принимая во внимание высокую хрупкость сплавов Ni-Al в КЗ состоянии, не представлялось возможным сделать качественную оценку наличия ЭПФ в этих сплавах.

3.2.2 Пластичность и величина ЭПФ в мелкозернистом состоянии

Ленточный образец БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ в мартенситном состоянии был изогнут в “спираль” вокруг металлического стержня. Толщина ленточного образца 0,04мм. Величина деформации составила $\sim 2\%$ (см. рис. 3.45а). Затем образец был помещен на электрическую плитку, предварительно разогретую до температуры 320°C . При нагреве образец почти полностью восстановил первоначальную форму. Эксперимент фиксировался с помощью видеокамеры. На рис. 3.45б-н показаны кадры из первого видеофильма, а на рис. 3.46а-п из второго видеофильма. Образцы были разные. Восстановление формы происходит менее чем секунду. Сплав $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ в МЗ состоянии испытывает восстановление формы, в отличие от КЗ состояния, что также говорит о его большей пластичности в МЗ мартенситном состоянии. Аналогично БЗР сплаву $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ восстановление формы также визуально наблюдается в исходном состоянии у остальных БЗР сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$, $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ деформированных изгибом.



а



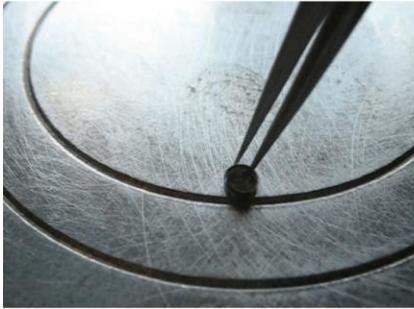
б



в



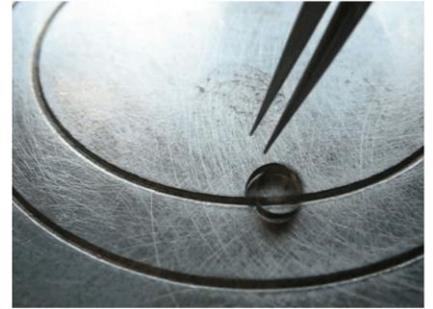
г



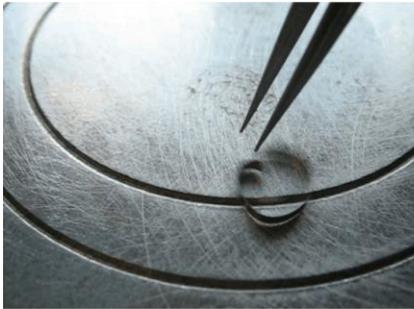
д



е



ж



з



и



к



л



м



н

Рисунок 3.45. Наблюдение восстановления формы у изогнутого в спираль ленточного образца БЗР сплава $Ni_{64}Al_{36}$. Видеофильм №1.

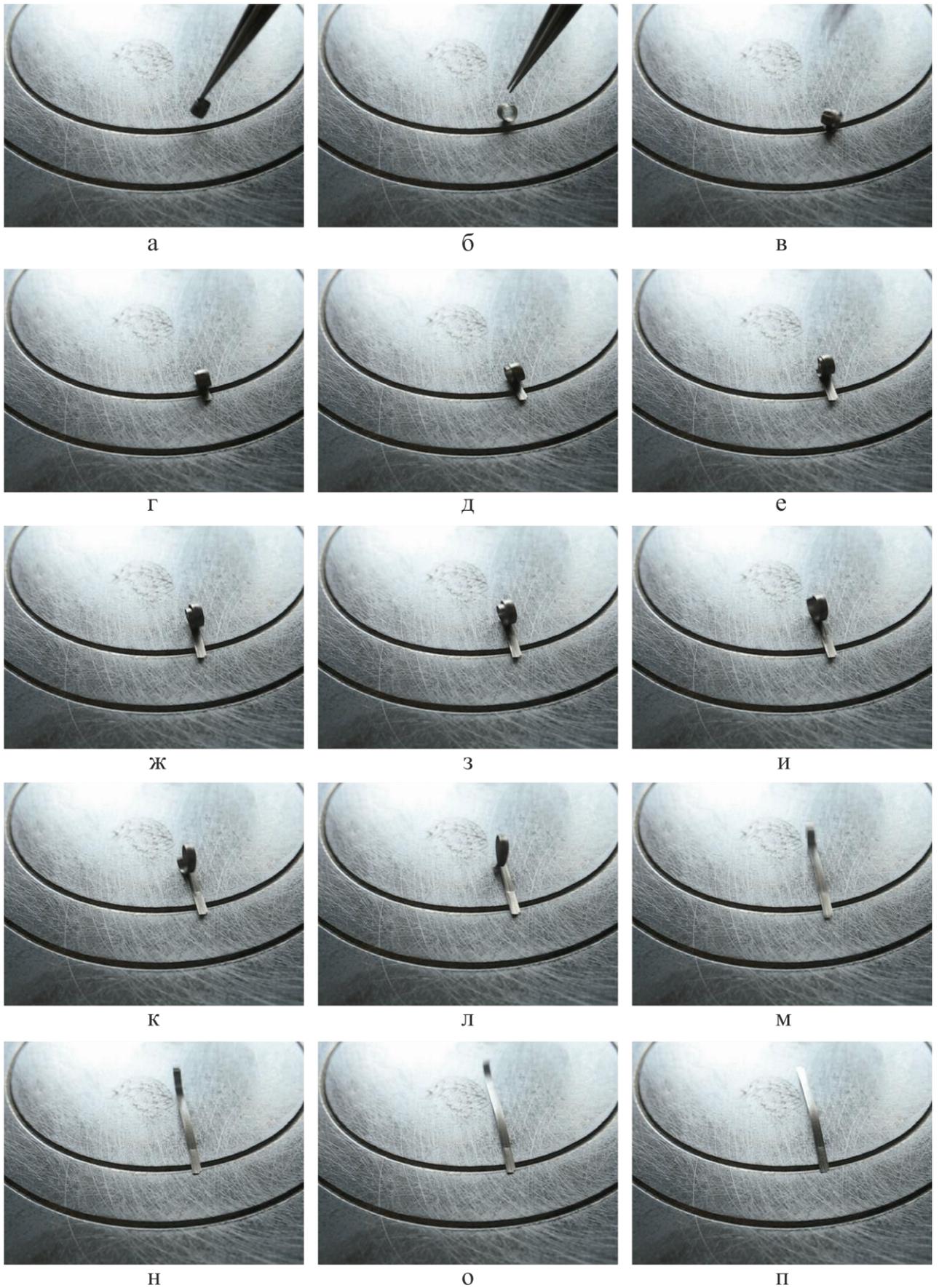


Рисунок 3.46. Наблюдение восстановления формы у изогнутого в спираль ленточного образца БЗР сплава $Ni_{64}Al_{36}$. Видеофильм №2.

3.2.3 Количественные характеристики ЭПФ в мелкозернистом состоянии

Было выполнено количественное измерение восстановления формы для деформированных изгибом БЗР ленточек. Сразу нужно отметить, что не все полученные при спиннинговании ленточные образцы бездефектны. При разливке на барабан у части сплавов края ленточек “рваные”, в плоскости ленты имеются несплошности. Однако ряд сплавов имеют относительно “хорошую” форму, края прямолинейные, несплошностей самой ленты очень мало. По всей видимости, получение “хороших” ленточных образцов путем спиннингования носит технологический характер. Требуется подбор различных режимов разливки на барабан, чтобы получить мелкозернистые добротные ленточные материалы. Нахождение таких режимов - это отдельная инженерно-технологическая задача, которая в настоящей работе не ставилась.

Испытание на изгиб было проведено для трех БЗР сплавов $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$, $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Cr}_4$. У этих сплавов ленточные образцы оказались наименее дефектными. Эксперимент выполнялся следующим образом. Ленточку в мартенситном состоянии при комнатной температуре изгибали вокруг металлической оправки и измеряли угол α_1 (см. рис.2.5г), затем образец помещали на разогретую электрическую плитку. После нагрева образца и восстановления его формы измеряли угол α_2 (см. рис.2.5д). Затем образец охлаждали на воздухе до комнатной температуры и измеряли угол α_3 (см. рис.2.5е). Образец изгибали на одной и той же оправке (определенного диаметра) пять раз. Далее брали новый образец и изгибали на другой оправке меньшего диаметра. И так пока образец не сломается. Расчет степени деформации и восстановления памяти формы были сделаны по формулам 2.1-2.6 (см. пункт 2.2.5). Результаты эксперимента по каждому сплаву сведены в таблицы 3.3-3.5.

Сплав $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ выдерживает деформацию изгибом до 2 %. В таблицу 3.3 сведены результаты испытаний с разной величиной деформации. После деформации изгибом до 1% и последующем нагреве образец восстанавливает

Таблица 3.3 Количественные характеристики восстановления формы от величины деформации изгибом БЗР сплава Ni₆₄Al₃₆

Толщина ленточки: t= 0,04 мм										
Диаметр оправки: d= 3,04 мм										
Первон. угол изгиба: θ= 180°										
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %
	α1	α2	α3	εполн	εисход	εостат	εЭПФ	εвозвр		
1	124	180	180	1,3	0,4	0,0	0,4	0,0	100	0
2	124	180	180	1,3	0,4	0,0	0,4	0,0	100	0
3	124	180	180	1,3	0,4	0,0	0,4	0,0	100	0
4	124	180	180	1,3	0,4	0,0	0,4	0,0	100	0
5	124	180	180	1,3	0,4	0,0	0,4	0,0	100	0
Среднее значение:							0,4	0,0	100	0
Толщина ленточки: t= 0,045 мм										
Диаметр оправки: d= 2,02 мм										
Первон. угол изгиба: θ= 180°										
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %
	α1	α2	α3	εполн	εисход	εостат	εЭПФ	εвозвр		
1	124	180	176	2,2	0,7	0,0	0,7	0,0	100	-7
2	124	180	176	2,2	0,7	0,0	0,7	0,0	100	-7
3	117	180	170	2,2	0,8	0,0	0,8	0,1	100	-16
4	112	180	169	2,2	0,8	0,0	0,8	0,1	100	-16
5	103	180	164	2,2	1,0	0,0	1,0	0,2	100	-21
Среднее значение:							0,8	0,1	100	-13
Толщина ленточки: t= 0,045 мм										
Диаметр оправки: d= 1,605 мм										
Первон. угол изгиба: θ= 180°										
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %
	α1	α2	α3	εполн	εисход	εостат	εЭПФ	εвозвр		
1	131	178	175	2,8	0,8	0,0	0,7	0,0	96	-6
2	129	175	170	2,8	0,8	0,1	0,7	0,1	90	-10
3	126	172	166	2,8	0,8	0,1	0,7	0,1	85	-11
4	111	172	164	2,8	1,1	0,1	1,0	0,1	88	-12
5	115	172	162	2,8	1,0	0,1	0,9	0,2	88	-15
Среднее значение:							0,8	0,1	89	-11
Толщина ленточки: t= 0,037 мм										
Диаметр оправки: d= 1,02 мм										
Первон. угол изгиба: θ= 180°										
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %
	α1	α2	α3	εполн	εисход	εостат	εЭПФ	εвозвр		
1	105	178	168	3,6	1,5	0,0	1,5	0,2	97	-13
2	84	175	153	3,6	1,9	0,1	1,8	0,4	95	-23
3	85	170	136	3,6	1,9	0,2	1,7	0,7	89	-36
4	85	170	134	3,6	1,9	0,2	1,7	0,7	89	-38
5	79	170	132	3,6	2,0	0,2	1,8	0,8	90	-38
Среднее значение:							1,7	0,6	92	-30
Толщина ленточки: t= 0,04 мм										
Диаметр оправки: d= 0,965 мм										
Первон. угол изгиба: θ= 180°										
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %
	α1	α2	α3	εполн	εисход	εостат	εЭПФ	εвозвр		
1	89	170	154	4,1	2,1	0,2	1,9	0,4	89	-18
2	81	170	157	4,1	2,3	0,2	2,0	0,3	90	-13
3	сломался									
4										
5										
Среднее значение:							2,0	0,3	89	-15

Таблица 3.4. Количественные характеристики восстановления формы от величины деформации изгибом БЗР сплава Ni₆₅Al₃₅

Толщина ленточки: t= 0,035 мм											
Диаметр оправки: d= 3,04 мм											
Первон. угол изгиба: θ= 180°											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. заомин. формы, %	
	α1	α2	α3	εполн	εисход	εостат	εЭПФ	εвозвр			
1	146	180	180	1,2	0,2	0,0	0,2	0	100	0	
2	146	180	180	1,2	0,2	0,0	0,2	0	100	0	
3	146	180	180	1,2	0,2	0,0	0,2	0	100	0	
4	146	180	180	1,2	0,2	0,0	0,2	0	100	0	
5	146	180	180	1,2	0,2	0,0	0,2	0	100	0	
Среднее значение:							0,2	0,0	100	0	
Толщина ленточки: t= 0,03 мм											
Диаметр оправки: d= 2,02 мм											
Первон. угол изгиба: θ= 180°											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. заомин. формы, %	
	α1	α2	α3	εполн	εисход	εостат	εЭПФ	εвозвр			
1	145	180	180	1,5	0,3	0,0	0,3	0,0	100	0	
2	129	180	180	1,5	0,4	0,0	0,4	0,0	100	0	
3	131	178	165	1,5	0,4	0,0	0,4	0,1	96	-27	
4	134	178	165	1,5	0,4	0,0	0,4	0,1	96	-28	
5	130	175	163	1,5	0,4	0,0	0,4	0,1	90	-24	
Среднее значение:							0,4	0,1	96	-16	
Толщина ленточки: t= 0,03 мм											
Диаметр оправки: d= 1,605 мм											
Первон. угол изгиба: θ= 180°											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. заомин. формы, %	
	α1	α2	α3	εполн	εисход	εостат	εЭПФ	εвозвр			
1	144	180	177	1,9	0,4	0,0	0,4	0,0	100	-8	
2	136	180	167	1,9	0,5	0,0	0,5	0,1	100	-30	
3	130	176	163	1,9	0,5	0,0	0,5	0,1	92	-26	
4	134	173	151	1,9	0,5	0,1	0,4	0,2	85	-48	
5	136	175	162	1,9	0,5	0,1	0,4	0,1	89	-30	
Среднее значение:							0,4	0,1	93	-28	
Толщина ленточки: t= 0,03 мм											
Диаметр оправки: d= 1,02 мм											
Первон. угол изгиба: θ= 180°											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. заомин. формы, %	
	α1	α2	α3	εполн	εисход	εостат	εЭПФ	εвозвр			
1	89	176	143	2,9	1,5	0,1	1,4	0,5	96	-36	
2	61	170	118	2,9	1,9	0,2	1,8	0,8	92	-44	
3	68	167	100	2,9	1,8	0,2	1,6	1,1	88	-60	
4	28	160	78	2,9	2,5	0,3	2,2	1,3	87	-54	
5	49	164	72	2,9	2,1	0,3	1,9	1,5	88	-70	
Среднее значение:							1,8	1,1	90	-53	
Толщина ленточки: t= 0,03 мм											
Диаметр оправки: d= 0,96 мм											
Первон. угол изгиба: θ= 180°											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. заомин. формы, %	
	α1	α2	α3	εполн	εисход	εостат	εЭПФ	εвозвр			
1	113	180	160	3,1	1,2	0,0	1,2	0,3	100	-30	
2	103	178	164	3,1	1,3	0,0	1,3	0,2	97	-18	
3	51	169	120	3,1	2,2	0,2	2,0	0,9	91	-38	
4	79	170	114	3,1	1,8	0,2	1,6	1,0	90	-55	
5	56	165	107	3,1	2,2	0,3	1,9	1,0	88	-47	
Среднее значение:							1,6	0,7	93	-38	

продолжение таблицы 3.4.

Толщина ленточки: $t = 0,03$ мм											
Диаметр оправки: $d = 0,88$ мм											
Первон. угол изгиба: $\theta = 180^\circ$											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %	
	α_1	α_2	α_3	$\epsilon_{\text{полн}}$	$\epsilon_{\text{исход}}$	$\epsilon_{\text{остат}}$	$\epsilon_{\text{ЭПФ}}$	$\epsilon_{\text{возвр}}$			
1	119	180	158	3,4	1,2	0,0	1,2	0,4	100	-36	
2	111	165	138	3,4	1,3	0,3	1,0	0,5	78	-39	
3	96	157	125	3,4	1,6	0,4	1,2	0,6	73	-38	
4	97	158	121	3,4	1,6	0,4	1,2	0,7	73	-45	
5	96	156	121	3,4	1,6	0,5	1,1	0,7	71	-42	
Среднее значение:							1,1	0,6	79	-40	
Толщина ленточки: $t = 0,03$ мм											
Диаметр оправки: $d = 0,685$ мм											
Первон. угол изгиба: $\theta = 180^\circ$											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %	
	α_1	α_2	α_3	$\epsilon_{\text{полн}}$	$\epsilon_{\text{исход}}$	$\epsilon_{\text{остат}}$	$\epsilon_{\text{ЭПФ}}$	$\epsilon_{\text{возвр}}$			
1	68	167	131	4,4	2,7	0,3	2,4	0,9	88	-32	
2	85	159	126	4,4	2,3	0,5	1,8	0,8	78	-35	
3	40	151	90	4,4	3,4	0,7	2,7	1,5	79	-44	
4	35	140	87	4,4	3,5	1,0	2,6	1,3	72	-37	
5	53	144	82	4,4	3,1	0,9	2,2	1,5	72	-49	
Среднее значение:							2,3	1,2	78	-39	
Толщина ленточки: $t = 0,03$ мм											
Диаметр оправки: $d = 0,595$ мм											
Первон. угол изгиба: $\theta = 180^\circ$											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %					степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %	
	α_1	α_2	α_3	$\epsilon_{\text{полн}}$	$\epsilon_{\text{исход}}$	$\epsilon_{\text{остат}}$	$\epsilon_{\text{ЭПФ}}$	$\epsilon_{\text{возвр}}$			
1	69	161	131	5,0	3,1	0,5	2,6	0,8	83	-27	
2	63	159	123	5,0	3,3	0,6	2,7	1,0	82	-31	
3	40	145	94	5,0	3,9	1,0	2,9	1,4	75	-36	
4	30	139	75	5,0	4,2	1,1	3,1	1,8	73	-43	
5	33	135	67	5,0	4,1	1,3	2,9	1,9	69	-46	
Среднее значение:							2,8	1,4	76	-37	

форму на 100%. Увеличение степени деформации до 2 % привело к тому, что восстановление уменьшилось и составило 90%. Во время охлаждения ленточного образца наблюдается спонтанный эффект обратного запоминания формы или двунаправленный эффект памяти формы. Величина обратного запоминания формы зависит от степени деформации и может достигать до 38 % от степени восстановления формы. Ленточка толщиной 40 мкм при изгибе на оправке диаметром 0,97 мм сломалась.

У сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ пластичность оказалась в 2 раза выше, чем у $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$. Ленточный образец из сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ выдерживает деформацию изгибом $\sim 4\%$ (см. таблицу 3.4). В сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ максимально восстанавливаемая степень деформации составила 2,8% ($\epsilon_{\text{ЭПФ}}$), а степень восстановления формы $S \sim 76\%$ (см. таблицу 3.4). Во время охлаждения у БЗР ленточки сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, так же как у

Таблица 3.5. Количественные характеристики восстановления формы от величины деформации изгибом БЗР сплава Ni₆₄Al₃₂Cr₄

Толщина ленточки: $t = 0,04$ мм											
Диаметр оправки: $d = 3,04$ мм											
Первон. угол изгиба: $\theta = 180^\circ$											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %						степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %
	α_1	α_2	α_3	$\epsilon_{полн}$	$\epsilon_{исход}$	$\epsilon_{остат}$	$\epsilon_{ЭПФ}$	$\epsilon_{в озвр}$			
1	152	180	180	1,3	0,2	0,0	0,2	0,0	100	0	
2	149	180	172	1,3	0,2	0,0	0,2	0,1	100	-26	
3	146	180	172	1,3	0,2	0,0	0,2	0,1	100	-24	
4	150	175	160	1,3	0,2	0,0	0,2	0,1	83	-50	
5	141	170	167	1,3	0,3	0,1	0,2	0,0	74	-8	
Среднее значение:								0,2	0,0	92	-21
Толщина ленточки: $t = 0,04$ мм											
Диаметр оправки: $d = 2,02$ мм											
Первон. угол изгиба: $\theta = 180^\circ$											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %						степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %
	α_1	α_2	α_3	$\epsilon_{полн}$	$\epsilon_{исход}$	$\epsilon_{остат}$	$\epsilon_{ЭПФ}$	$\epsilon_{в озвр}$			
1	159	180	180	2,0	0,2	0,0	0,2	0,0	100	0	
2	155	175	176	2,0	0,3	0,1	0,2	0,0	80	4	
3	154	176	167	2,0	0,3	0,0	0,2	0,1	85	-35	
4	125	173	164	2,0	0,6	0,1	0,5	0,1	87	-16	
5	150	175	162	2,0	0,3	0,1	0,3	0,1	83	-43	
Среднее значение:								0,3	0,1	87	-18
Толщина ленточки: $t = 0,04$ мм											
Диаметр оправки: $d = 1,605$ мм											
Первон. угол изгиба: $\theta = 180^\circ$											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %						степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %
	α_1	α_2	α_3	$\epsilon_{полн}$	$\epsilon_{исход}$	$\epsilon_{остат}$	$\epsilon_{ЭПФ}$	$\epsilon_{в озвр}$			
1	125	175	170	2,5	0,8	0,1	0,7	0,1	91	-9	
2	135	175	170	2,5	0,6	0,1	0,6	0,1	89	-11	
3	145	170	167	2,5	0,5	0,1	0,3	0,0	71	-9	
4	141	170	165	2,5	0,5	0,1	0,4	0,1	74	-13	
5	140	170	163	2,5	0,6	0,1	0,4	0,1	75	-18	
Среднее значение:								0,5	0,1	80	-12
Толщина ленточки: $t = 0,04$ мм											
Диаметр оправки: $d = 1,02$ мм											
Первон. угол изгиба: $\theta = 180^\circ$											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %						степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %
	α_1	α_2	α_3	$\epsilon_{полн}$	$\epsilon_{исход}$	$\epsilon_{остат}$	$\epsilon_{ЭПФ}$	$\epsilon_{в озвр}$			
1	117	168	154	3,9	1,4	0,3	1,1	0,3	81	-22	
2	109	165	139	3,9	1,5	0,3	1,2	0,6	79	-37	
3	69	150	117	3,9	2,4	0,7	1,8	0,7	73	-30	
4	65	145	109	3,9	2,5	0,8	1,7	0,8	70	-31	
5	54	140	99	3,9	2,7	0,9	1,9	0,9	68	-33	
Среднее значение:								1,5	0,7	74	-30
Толщина ленточки: $t = 0,035$ мм											
Диаметр оправки: $d = 0,79$ мм											
Первон. угол изгиба: $\theta = 180^\circ$											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %						степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %
	α_1	α_2	α_3	$\epsilon_{полн}$	$\epsilon_{исход}$	$\epsilon_{остат}$	$\epsilon_{ЭПФ}$	$\epsilon_{в озвр}$			
1	108	157	-	4,4	1,8	0,6	1,2	-	68		
2	96	150	125	4,4	2,1	0,7	1,3	0,6	64	-30	
3	86	140	112	4,4	2,3	1,0	1,3	0,7	57	-30	
4	74	135	100	4,4	2,6	1,1	1,5	0,9	58	-33	
5	34	115	70	4,4	3,6	1,6	2,0	1,1	55	-31	
Среднее значение:								1,5	0,8	61	-31
Толщина ленточки: $t = 0,04$ мм											
Диаметр оправки: $d = 0,685$ мм											
Первон. угол изгиба: $\theta = 180^\circ$											
Номер изгиба	Угол изгиба, град			Деформация, %						степень восст. формы, %	обратн. запомин. формы, %
	α_1	α_2	α_3	$\epsilon_{полн}$	$\epsilon_{исход}$	$\epsilon_{остат}$	$\epsilon_{ЭПФ}$	$\epsilon_{в озвр}$			
1	65	145	114	5,8	3,7	1,1	2,6	1,0	70	-27	
2	65	135	100	5,8	3,7	1,5	2,3	1,1	61	-30	
3	65	126	89	5,8	3,7	1,8	2,0	1,2	53	-32	
4	сломался										
Среднее значение:								2,3	1,1	61	-30

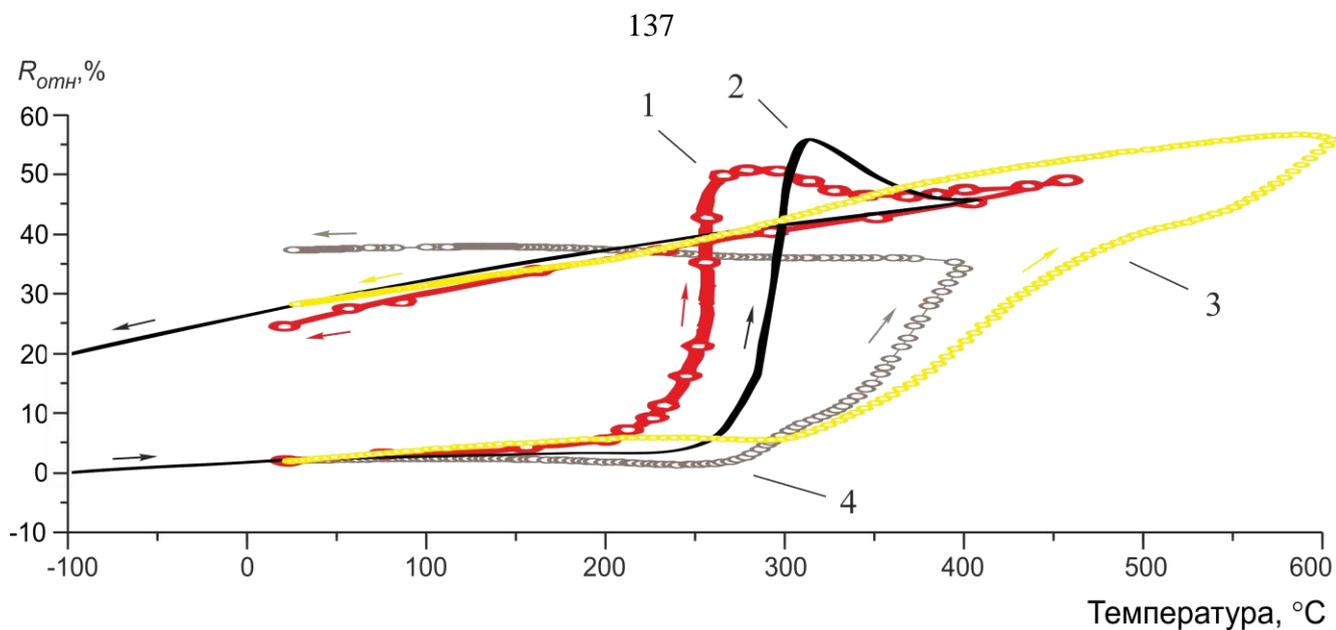
ленточного образца БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$, наблюдается спонтанный эффект обратного запоминания формы, который достигает до 50% от степени восстановления формы. Ленточки выдержали изгибную деформацию в течение 5 раз на оправке диаметром 0,595 мм. Эта оправка имела самый минимальный диаметр.

Пластичность БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ при деформации изгибом находится чуть ниже пластичности предыдущего сплава, и равна $\sim 3,6\%$ (см. таблицу 3.5). Сплав $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ также испытывает ЭПФ. Восстанавливаемая степень деформации при нагреве составила порядка $\sim 2\%$, при охлаждении возникает спонтанный эффект обратного запоминания формы, величина которого доходит до 50% (см. таблицу 3.5). Степень восстановления формы при максимальной деформации изгибом равна $S \sim 60\%$.

Все три сплава в БЗР состоянии испытывают ЭПФ. Ленточные образцы в мартенситном состоянии удается деформировать изгибом до 2-4%, восстанавливаемая деформация за счет ЭПФ достигает 2,8% (сплав $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$). Помимо этого наблюдается спонтанный эффект обратного запоминания формы до 45% от степени восстановления формы. Кроме этих трех БЗР сплавов, эффект памяти формы наблюдается у БЗР сплавов $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$.

3.3 Сравнение данных измерения электросопротивления у сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ в крупнозернистом и мелкозернистом состояниях

В качестве одного из доступных методов изучения кинетики превращений в мартенситных сплавах Ni-Al, используется метод измерения электросопротивления при нагреве и охлаждении. В литературе этот метод применяется в работах нескольких авторов [10, 11, 44, 91, 97], в которых изучали сплавы Ni-Al одного состава, но разные по способу получения и размеру зерна. И можно провести сравнение результатов, полученных в этих работах.



- 1 —○— график 1, КК сплав $Ni_{65}Al_{35}$, $V_{нагрева} \sim 1^\circ C/мин$ [10, 11];
- 2 ——— график 2, КК сплав $Ni_{64,8}Al_{35,2}$, $V_{нагрева} \sim \text{нет данных}$ [44];
- 3 —○— график 3, МК сплав $Ni_{65}Al_{35}$, $V_{нагрева} \sim 5^\circ C/мин$, [91, 97];
- 4 —○— график 4, МК сплав $Ni_{65}Al_{35}$, $V_{нагрева} \sim 1^\circ C/мин$, [97].

Рисунок 3.47. Сравнение данных измерения электросопротивления у сплава $Ni_{65}Al_{35}$ в крупнозернистом и мелкозернистом состояниях.

На рис. 3.47 приведены данные резистометрических исследований сплава $Ni_{65}Al_{35}$ (ат. %), которые были взяты из литературы [10, 11, 44], а также результаты, полученные в настоящей работе. Все графики измерения электросопротивления приведены к единому масштабу. В этих работах изучались образцы из сплава $Ni_{65}Al_{35}$ (ат. %) полученные с помощью традиционного литья в изложницу (КЗ состояние) [10, 11, 44] и методом спиннингования (МЗ состояние) [91, 97]. При комнатной температуре все сплавы (КЗ и МЗ) однофазные, и находятся в мартенситном состоянии.

Графики 1 и 2, на рис. 3.47, практически не отличаются по ходу кривой электросопротивления. Только один смещен относительно второго вправо. Что неудивительно, так как сплавы почти одного состава и получены одним способом. Смещение графиков относительно друг друга может быть связано с разной скоростью нагрева-охлаждения образцов и небольшим отличием состава.

Литвинов с соавторами считают [8, 10, 11], что при нагреве сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ (ат. %) часть мартенсита превращается в аустенит бездиффузионным путем, а остальной мартенсит распадается на В2-аустенит и $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$. Аномальное увеличение электросопротивления (график 1, см. рис. 3.47) в интервале $240\text{-}360^\circ\text{C}$ объясняют тем, что происходит увеличение плотности вакансий на первых этапах бездиффузионного превращения. Значительный прирост конечного электросопротивления ($\sim 23\%$), так же связано с высокой плотностью неравновесных вакансий.

Работа [44] была сделана спустя 23 года после работ Литвинова [10, 11]. На тот момент уже было известно, что в сплавах Ni-Al возможно образование фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) при распаде как мартенсита, так и аустенита, а фаза типа A_2B (Ni_2Al) выделяется из В2-аустенита. И авторы работы [44] дают иную трактовку данных резистометрических исследований (график 2, см. рис. 3.47). Они считают, что при нагреве возможно частичное обратное превращение $\text{L1}_0 \rightarrow \text{B2}$, остальная большая часть мартенсита распадается по реакции $\text{L1}_0 \rightarrow \text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3) + \text{L1}_0$, в интервале температур $250\text{-}310^\circ\text{C}$, и образование частиц фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$ приводит к увеличению стабильности мартенсита по отношению к обратному сдвиговому превращению $\text{L1}_0 \rightarrow \text{B2}$, по крайней мере до температуры нагрева $\sim 400^\circ\text{C}$ (график 2, см. рис. 3.47). Падение электросопротивления в температурном интервале $\sim (320\text{-}380)^\circ\text{C}$ при нагреве, авторы объясняют тем, что часть В2-аустенита, образовавшегося ранее, распадается с выделением фазы типа A_2B (Ni_2Al). При охлаждении электросопротивление сплава уменьшается так же, как и на графике 1. На ходе кривой электросопротивления отсутствуют перегибы характерные для прямого мартенситного превращения. Высокое конечное электросопротивление обусловлено наличием фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$.

У сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ в МЗ состоянии ход кривой электросопротивления имеет отличия, по сравнению с КЗ состоянием (графики 3 и 4, на рис. 3.47). На графиках 3 и 4 скорость нагрева и охлаждения 5 и $1^\circ\text{C}/\text{мин}$, соответственно. Для графика 2 скорость нагр./охл. неизвестна, поэтому будет корректно провести сравнения

графиков 3 и 4 с 1-вым. Если на графике 1 во время нагрева наблюдается резкий рост электросопротивления при 200°C, то на графике 4 при ~280°C (скорость нагрева одинаковая.), а на графике 3 такой рост происходит при 300°C. При нагреве от $T_{\text{комн}}$ до 200°C, ход кривой электросопротивления на графике 1 ближе к 3-ому графику (где скорость нагрева в 5 раз выше), чем к графику 4. Это указывает на то, что в МЗ состоянии температура распада мартенсита по реакции $L1_0 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3) + L1_0$ выше, чем в КЗ состоянии. Обращает внимание то, что на графиках 3 и 4 в районе температур (270-400)°C электросопротивление образца растет, а на графиках 1 и 2 напротив, падает. Авторы [44] объясняют падение электросопротивления распадом $B2 \rightarrow A_2B(Ni_2Al)$. В МЗ состоянии в этом интервале происходит старение мартенсита ($L1_0 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3) + L1_0$). В КЗ состоянии такой распад согласно одним данным [10, 11] происходит в интервале (200-260)°C, по другим (250-310)°C [44].

Переход к МЗ состоянию привел к росту температуры образования фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ при распаде мартенсита во время нагрева.

3.4 Обсуждение литературных данных по легированию мартенситных сплавов на основе Ni-Al

Параллельно с настоящей работой в научной литературе публиковались результаты других авторов [105, 107], изучавших подобные сплавы. Во второй работе авторы [107] с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследовали КЗ литые сплавы Ni-37Al-(0-3 ат. %)X, где X= Ti, Cr, Nb, Fe, Co, Cu, Mn и Si. Им было интересно узнать какие из легирующих элементов наиболее эффективно улучшают эффект памяти формы для того, чтобы использовать эти сплавы в качестве материалов с ВТЭПФ. Проблему распада мартенсита ($L1_0 \rightarrow L1_0 + A_5B_3$) они пытались решить путем понижения температур

МП. Легируя элементами Co, Cu, Fe, Cr и Mn (до 3 ат. %) не удалось понизить температуры МП. И при нагреве мартенсит распадался по реакции $L1_0 \rightarrow L1_0 + A_5V_3$. Элементы Ti, Si и Nb, напротив, понижают температуры МП. И тем самым удается избежать нежелательного распада мартенсита. Легирование Ti и Si до 2 ат. % не оказывает существенного влияния на температуру A_n . Увеличение содержания Ti и Si до 3 ат.% резко понижает A_n до 80 и 50 °С, соответственно.

Напротив, в настоящей работе легирование сплава $Ni_{64}Al_{36}$ 2-мя ат. % Si, увеличило температуры МП в МЗ состоянии (см. рис. 3.18; рис. 3.37; табл. 3.2). Кроме того, в МЗ состоянии температуры МП у сплава $Ni_{64}Al_{32}Si_2$ получились выше, чем в КЗ состоянии [15] (см. табл. 3.2).

В работе [105] с помощью ДСК и рентгеноструктурного анализа исследовались БЗР сплавы Ni-36Al, Ni-34Al, Ni-34Al-2Re и Ni-32Al-2Re (ат.%). Температуры МП для БЗР сплава Ni-36Al, полученные с помощью ДСК ($A_n \sim 127^\circ\text{C}$, $A_k \sim 169^\circ\text{C}$, $M_n \sim 147^\circ\text{C}$, $M_k \sim 107^\circ\text{C}$), практически совпадают с таковыми в настоящей работе (см. рис. 3.18; табл. 3.2), полученных методом резистометрии. Небольшое отличие может быть вызвано скоростью нагрева, которая в работе [105] была 2 раза больше ($10^\circ\text{C}/\text{мин.}$). Рений используется в качестве замены алюминия. Легирование рением сплава Ni-36Al (БЗР сплав Ni-34Al-2Re) повысило температуры МП A_n , M_k на 60°C , а A_k , M_n на 80°C , при этом увеличился гистерезис МП. В БЗР сплаве Ni-32Al-2Re легирование Re увеличило на 150°C температуру распада мартенсита с образованием фазы типа A_5V_3 до 410°C . Добавление рения ведет к повышению температур МП, однако не снижает склонность мартенсита к старению.

Интерес к мартенситным сплавам Ni-Al испытывающих термоупругое МП ни спадает по настоящий день. В более поздних работах были получены результаты по добавлению платины (Pt), циркония (Zr), железа (Fe) в качестве легирующего элемента в Ni-Al [108-110].

Интересные результаты были получены на крупнозернистых сплавах Ni - 39(41)Al - xPt (x= 5, 10, 15, 20 ат.%) [109]. Легирование Pt ведет к значительному повышению температуры МП, рост температуры нелинейный. В сплаве с 20 ат. %

Pt температуры МП, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, составили: $A_H=712^\circ\text{C}$, $A_K=1046^\circ\text{C}$, $M_H=654^\circ\text{C}$, $M_K=972^\circ\text{C}$. При содержании Pt более 10 ат. % увеличивается гистерезис температур начала и конца МП, а также между прямым и обратным МП. Добавление Pt смещает состав от границы двухфазного состояния $\beta+\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$ в однофазную β -область, что приводит к уменьшению доли $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$ фазы, вплоть до полного исчезновения. Чем больше количество Pt, тем меньше вероятность образования фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$. Большой гистерезис между началом и концом МП авторы связывают с возможным образованием наноразмерных частиц фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$.

В работе [110] исследовали влияние добавление циркония (Zr) в КЗ мартенситные сплавы Ni-Al в качестве легирующего элемента. Так замена до 1 ат. % алюминия цирконием в сплаве $\text{Ni}_{64,8}\text{Al}_{35,2}$ приводит к уменьшению температур МП на более чем 325°C , и одновременно уменьшается величина ЭПФ. Дальнее увеличения содержания Zr до 3 ат. % наоборот, увеличивает температуры M_H и A_K почти до прежних значений, и одновременно 2 раза сокращается температурный гистерезис между ($A_K - A_H$) и ($M_H - M_K$). Обнаружено, что добавление Zr приводит к уменьшению среднего размера зерна в КЗ состоянии. Легирование до 4 ат. % Zr уменьшает размер зерна в 8 раз [110]. Авторы предлагают добавлять Zr в мартенситные сплавы Ni-Al с целью измельчения зерна в КЗ состоянии, а также в сплавах, полученных методом спиннингования [108, 110]. Как Zr влияет на образование фаз типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$ и $\text{A}_2\text{B}(\text{Ni}_2\text{Al})$ в работе не изучалось. Одновременно добавление Co и Zr повышает пластичность сплавов мартенситных сплавов Ni-Al (сплав $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{30}\text{Co}_3\text{Zr}_3$ ат. %) в КЗ [110], и способствует получению спиннингованных из расплава лент сплава хорошего качества (малое количество пор, дефектов литья) [108]. Добавления Fe в мартенситные сплавы Ni-Al повышает их пластичность, но может приводить к уменьшению температур МП из-за выделения второй фазы $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$ [110].

В настоящей работе используется следующий подход для предотвращения распада мартенсита с целью создания сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы. Для получения однофазного состояния, высокой пересыщенности

матрицы по Ni(Co), увеличения пластичности сплавов на основе Ni-Al необходима сверхбыстрая закалка из расплава. С помощью дополнительного легирования сплавов Ni-Al и отжига в низкотемпературной B2-аустенитной области можно понизить склонность мартенсита к распаду. В результате температуры МП понижаются не сильно и остаются достаточно высокими для получения высокотемпературного эффекта памяти формы.

3.5 Заключение

Проведенные исследования серии мелкозернистых мартенситных сплавов на основе системы Ni-Al, полученных методом сверхбыстрой закалки из расплава (БЗР), показали, что максимально негативное влияние на обратимость МП оказывает образование наночастиц фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) в результате старения мартенсита при нагреве. Ультрадисперсные частицы фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) выделяются, на границах микродвойников $L1_0$ -мартенсита. Это препятствует развитию обратного превращения $L1_0 \rightarrow B2$, сохраняет фазу $L1_0'$ при нагреве выше 600°C , увеличивает гистерезис МП, и ухудшает тем самым обратимость МП и способность сплава к проявлению ЭПФ. Эта стадия, наиболее нежелательная для сплавов с ВТЭПФ, наблюдается только в сплавах, в которых температура окончания обратного МП превышает 230°C . К таким материалам относятся все исследованные БЗР сплавы, кроме $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ и $Ni_{64}Al_{36}$.

На основании резистометрических исследований при поддержке электронно-микроскопического структурного анализа определены критические точки мартенситных превращений сплавов $Ni_{62,5}Al_{37,5}$, $Ni_{64}Al_{36}$, $Ni_{65}Al_{35}$, $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$, $Ni_{64}Al_{32}Si_2$, $Ni_{64}Al_{32}Cr_4$. Показано, что легирование и стабилизирующий отжиг в низкотемпературной аустенитной области переводит быстрозакристаллизованные высоконикелевые сплавы Ni-Al в функциональные материалы с высокотемпературным эффектом памяти формы (выше 250°C).

Для БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ после стабилизирующего отжига получены следующие значения критических температур мартенситных превращений ($^{\circ}\text{C}$):

- температура начала превращения $L1_0 \rightarrow B2$: от 235 до 250;
- температура конца превращения $L1_0 \rightarrow B2$: от 300 до 320;
- температура начала превращения $B2 \rightarrow L1_0$: от 255 до 275;
- температура конца превращения $B2 \rightarrow L1_0$: от 205 до 240.

Сплав $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ в мелкозернистом состоянии может быть предложен в качестве функционального сплава со стабильным высокотемпературным эффектом памяти формы.

Исследованные БЗР сплавы в мелкозернистом состоянии оказались гораздо пластичнее, чем в крупнозернистом состоянии. Так ленты БЗР сплавов толщиной ~ 30 мкм ($\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$, $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ ат. %) обладают пластичностью до 2-4%. А фольга толщиной ~ 70 мкм КЗ сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ разрушается по границам зерен при деформации равной $\sim 0,5\%$. Одной из причин повышенной пластичности может быть на 3 порядка меньший размер зерна БЗР сплавов, что обеспечивает, в частности, меньшую приграничную концентрацию примесей.

Шесть изученных мартенситных сплавов $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$, $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$, $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ в МЗ состоянии обладают эффектом памяти формы. Величина восстановления формы достигает 2-2,8%. Также наблюдается спонтанный эффект обратного запоминания формы (двусторонний ЭПФ).

На основе экспериментально полученных результатов можно предложить следующие принципы создания функциональных сплавов системы Ni-Al с высокотемпературным эффектом памяти формы [106]:

- в сплаве замещается часть никеля элементом-стабилизатором (например, кобальтом) при высокой степени пересыщения матричной фазы;
- с целью создания однофазной МЗ структуры, повышения пластичности и сильного пересыщения матрицы переходными элементами сплавы подвергаются сверхбыстрой закалке из расплава;
- для создания и стабилизации обратимости МП при заданных температурах проявления ВТЭПФ изделия из МЗ сплава подвергают кратковременному

стабилизирующему отжигу в низкотемпературной области существования В2-аустенита.

Можно отметить, что фазовые превращения, происходящие в мелкозернистых БЗР сплавах Ni-Al, совпадают с превращениями в КЗ литых сплавах Ni-Al, но возрастают температуры МП [4, 6, 7, 23-27, 36, 37, 39 и др.].

Результаты главы 3 опубликованы в статьях [88, 90, 91, 97, 98, 102, 103] и патенте [106].

Глава 4

**Построение диаграмм распада $L1_0$ – мартенсита и ревертированного
В2-аустенита для БЗР сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$**

4.1 Изотермический распад БЗР сплавов

Как было показано в главе 3 при измерениях относительного электросопротивления на быстрозакаленных из расплава ленточках из высоконикелевых мартенситных сплавов Ni-Al [97], в процессе их замедленного нагрева ($\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$) не удастся исключить низкотемпературную ступень диффузионного распада мартенсита:



Это влечет за собой стабилизацию первичного (после БЗР) мартенсита по отношению к обратному сдвиговому мартенситному превращению. Обнаружена практически полная потеря обратимости МП в БЗР сплавах $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{66}Al_{34}$ и частичная в БЗР сплаве с кобальтом - $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$. При резистометрических и электронно-микроскопических исследованиях выяснено, что в мартенсите этих сплавов выделяются стабильные наночастицы со сверхструктурой типа $A_5V_3(Ni_5Al_3)$, которые и являются причиной этого эффекта.

В главе 3 показано [97], что обратимость МП, необходимая для осуществления высокотемпературного эффекта памяти формы, возможна только при полном подавлении способности к диффузионному распаду мартенсита при температурах проявления ВТЭПФ, то есть при температурах эксплуатации изделий из подобных сплавов. Отмечен очень важный экспериментальный факт, что строго контролируемый (ограниченный по температуре и продолжительности) отжиг БЗР сплавов в низкотемпературной В2-аустенитной области позволяет восстановить обратимость МП. Было сделано предположение, что инициирование начала распада пересыщенного по никелю В2-аустенита по реакциям:



или



подавляют «опасный» для ВТЭПФ распад сплава по реакции:



Найденные в работе [97] условия решения восстановления обратимости МП (дополнительное легирование и предварительный стабилизирующий отжиг) требуют обоснованного количественного анализа. В металловедении для решения таких задач большую помощь оказывают изотермические и кинетические диаграммы распада конкретного сплава. К сожалению, для никель-алюминиевых сплавов подобных диаграмм в литературе не найдено.

Целью работы, изложенной в настоящей главе, является построение диаграмм начала распада пересыщенных по никелю (кобальту) $L1_0$ -мартенсита и $B2$ -аустенита, и определение влияния этого распада на обратимость и критические температуры термоупругого МП.

Результаты экспериментов, рассмотренных в главе 3, показывают, что наиболее интересными из исследованных сплавов являются два БЗР сплава, $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ (ат. %) (см. табл. 2.2, 2.3 в главе 2). В работе выполнены резистометрические измерения ленточных образцов этих двух сплавов в процессе 5-часовых изотермических отжигов в интервале $(200-780)^\circ C$ с последующим охлаждением от температуры отжига. Методики резистометрических измерений и обработки результатов исследований представлены в главе 2.

4.1.1 Изотермический распад БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$

На рис. 4.1 представлены изотермы изменения относительного электросопротивления ленточек из БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$ в процессе изотермической 5-часовой выдержки при разных температурах. Время прогрева

образца занимает не более 2,5 мин., то есть скорость нагрева выдерживается на уровне 10^2 °C/мин. Изотермические выдержки (отжиги) проводили при разных температурах от 200 до 780°C с шагом 20°C. По характеру хода кривые были разделены на три температурных интервала: (200-380)°C - низкотемпературные отжиги; (400-480)°C – среднетемпературные отжиги и (520-780)°C – высокотемпературные отжиги [89, 111].

Рассмотрим подробнее поведение относительного электросопротивления БЗР ленточек из сплава $Ni_{65}Al_{35}$ при отжиге в этих температурных интервалах.

Температуры (200–380)°C соответствуют мартенситной области, поэтому зависимости $\Delta R_{отн} = f(\tau)$ отражают кинетику распада, в основном, пересыщенного никелем $L1_0$ -мартенсита. Обсуждаемые экспериментальные кривые показаны на рис. 4.1а, а их основные количественные характеристики в табл. 4.1. Возрастание значений $\Delta R_{отн}$ в процессе отжигов указывает на то, что мартенсит, пересыщенный никелем, распадается с образованием сверхструктуры типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)^{нано}$, что хорошо подтверждается появлением сверхструктурных отражений этой фазы на микродифракционных картинках отожженного мартенсита (рис. 4.2а, б).

Распад пересыщенного никелем мартенсита, хотя и очень слабый, судя по ходу кривой электросопротивления, начинается уже при 200°C. При температуре 240°C, чуть выше $A_n=211$ °C этого сплава [98], распад сильно интенсифицируется. Так, интервал изотермического возрастания относительного электросопротивления ($\Delta R_{отн}^{конец} - \Delta R_{отн}^{начало}$, см. табл. 4.1), характеризующий степень диффузионного распада мартенситной матрицы, увеличивается на порядок: с 1,5 до 20,5%, а изменение величины $\Delta R_{отн}$ на +1% происходит уже за 4 мин против 68 мин, то есть тоже на порядок быстрее. На существенный распад при 240°C указывает и большое увеличение $\Delta R_{конец}$ на 19%. Негативное влияние такого распада для ВТЭПФ подтверждается полным отсутствием характерных для МП изгибов при измерении температурной зависимости относительного электросопротивления отожженных при 240°C БЗР образцов.

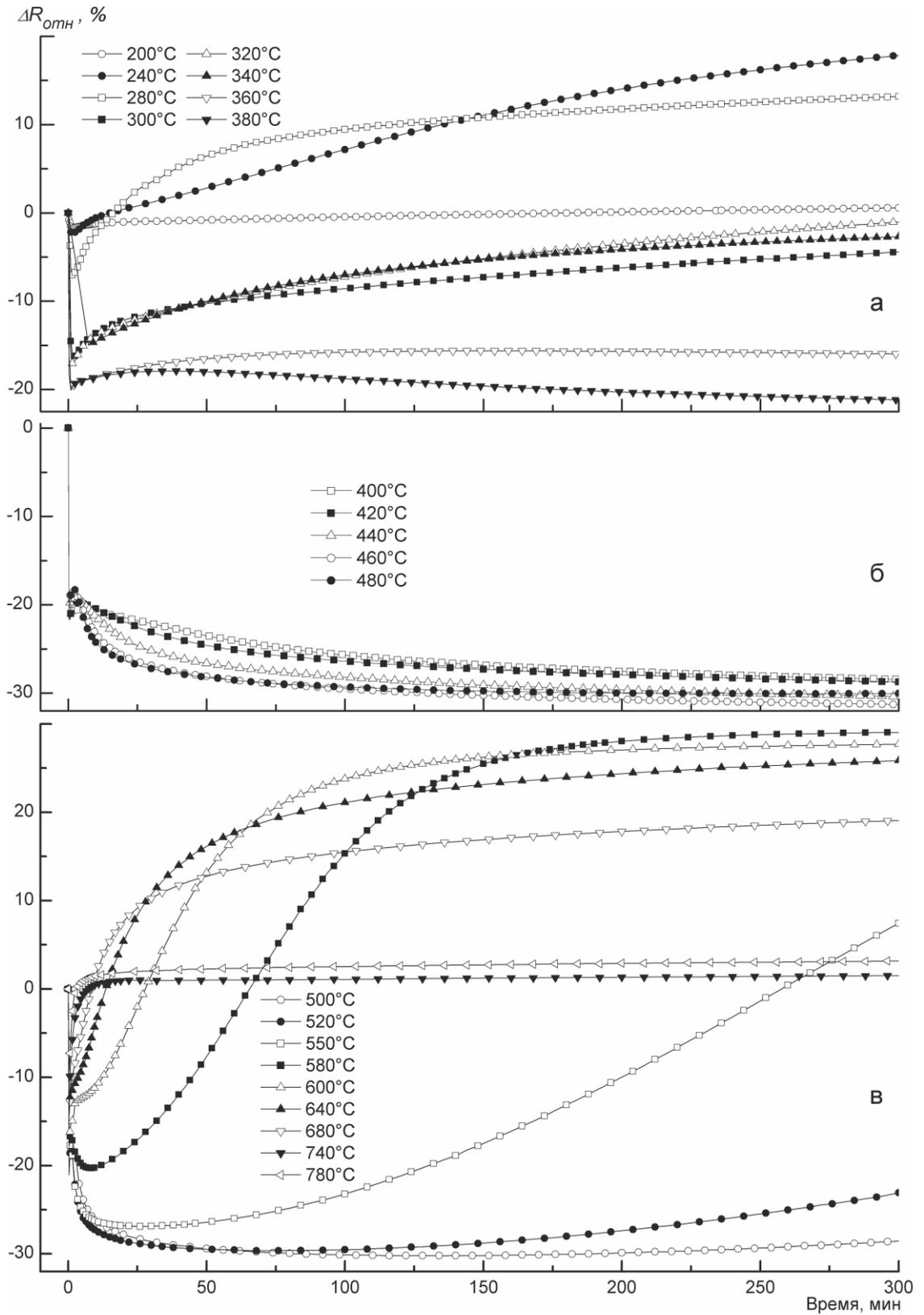


Рисунок 4.1. Изменение относительного электросопротивления БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$ в процессе изотермических выдержек при температуре в интервале (200-380)°С (а), (400-480)°С (б) и (500-780)°С (в).

Таблица 4.1. Характеристики экспериментальных зависимостей $\Delta R_{отн}=f(\tau)$ и $\Delta R_{отн}=f(T)$ БЗР сплава Ni₆₅Al₃₅ в интервале температур (200-380)°С

Т отжига, °С	При изотермической выдержке				При охлаждении			
	$\Delta R_{отн}^{конеч}$, %	$\Delta R_{отн}^{начало}$, %	$\Delta R_{отн}^{конеч}$ - $\Delta R_{отн}^{начало}$, %	Время изменения $\Delta R_{отн}$ на +1%, мин	$\Delta R_{конеч}$, %	$\Delta R_{отн}^{M_H}$ - $\Delta R_{отн}^{M_K}$, %	M _H , °С	M _K , °С
200	0	-1,5	1,5	68	2	-	-	-
240	18	-2	20,5	4	19	-	-	-
280	17	-7	24	2,2	16	-	-	-
300	-4,5	-16,5	12,5	2,7	7	-	278	215
320	0	-15	15	4,3	11	13,5	288	235
340	-3	-15	12	5	10	12,5	290	240
360	-16	-20	4	10,9	-4	15	289	250
380	-21	-20	1	12,9	-13	13,5	266	227

Максимальная скорость распада пересыщенного мартенсита достигается при 280°С (см. рис. 4.1а и табл. 4.1). В процессе выхода на температуру отжига 280°С в аустенит превращается еще небольшая часть первичного мартенсита ($\Delta R_{отн}^{начало} = -7\%$). Полное обратное МП сопровождается в этом сплаве снижением $\Delta R_{отн}^{начало}$ на 20%. При быстром прогреве до 300, 320 и 340°С большая часть мартенсита (примерно 80%, судя по величине $\Delta R_{отн}^{начало}$) успевает без распада превратиться в В2-аустенит, поэтому интенсивность диффузионного распада, судя по ходу кривых, не увеличивается, несмотря на повышение температуры отжига, а при 360°С как бы затухает. На самом деле, по-видимому, с ростом температуры отжига интенсивность диффузионного распада мартенсита, как термоактивируемого процесса, все же растет, но количество самого мартенсита в двухфазной (L1₀+В2) области с повышением температуры резко падает.

Следует отметить, что, хотя резистометрические измерения четко прослеживают этот распад, количественно степень выхода избыточных атомов никеля из мартенситной решетки определить трудно. При электронно-микроскопических исследованиях [89, 112] после отжига во всех случаях фиксируется «паркетный» мартенсит (рис. 4.2а). На микродифракционных

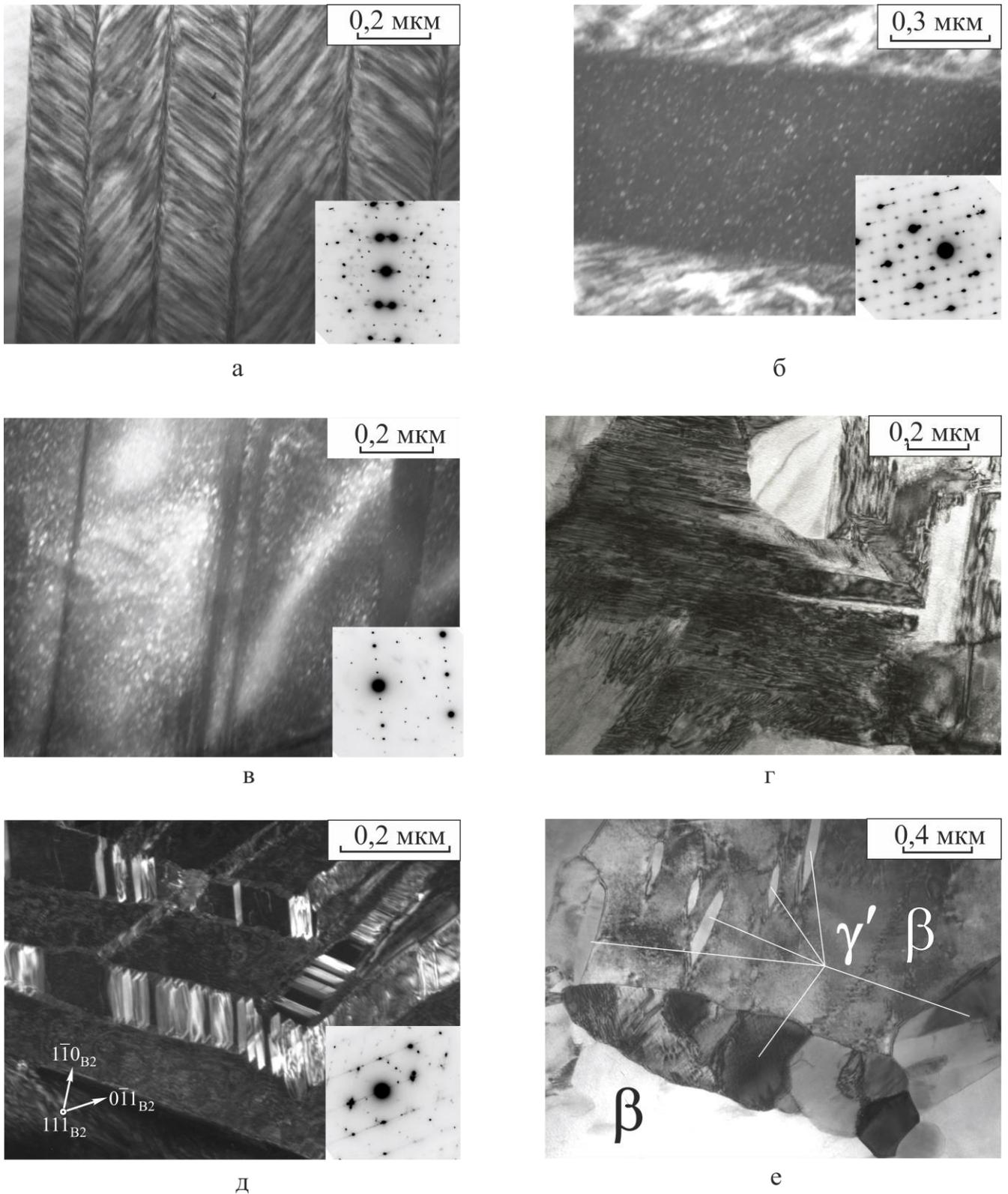


Рисунок 4.2. Структура БЗР сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ после изотермических 5-часовых отжигов при 300 (а), 280 (б), 440 (в), 580 (г), 640 (д) и 780°C (е):

б - ТП в рефлексе $(002)_{\text{Ni}_5\text{Al}_3}$, ОЗ $[100]_{\text{L}_{10}, \text{Ni}_5\text{Al}_3}$;

в - ТП в рефлексе $1/3 (3\bar{1}2)_{\text{L}_{10}}$, ОЗ $[\bar{5} \bar{3} 6]_{\text{L}_{10}}$;

д - ТП в рефлексе $(\bar{1}02)_{\text{Ni}_5\text{Al}_3}$, ОЗ $[111]_{\text{B}_2}$, $[201]_{\text{Ni}_5\text{Al}_3}$.

изображениях (рис. 4.2б) видно четкие сверхструктурные рефлексы на $\frac{1}{4} hkl$, свидетельствующие о появлении фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$. Однако, на очень редких темнопольных изображениях (рис. 4.2б) не удается оценить даже количество наночастиц фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ (размером менее 5 нм), не говоря об оценке их химического состава. О выделении наночастиц косвенно говорит некоторая размытость границ пластинок мартенсита, по сравнению с исходной структурой, а также размытый контраст микродвойников внутри этих пластинок. Конечное электросопротивление после отжигов повышается на $\Delta R_{\text{конеч}} \sim (7-19) \%$, что может быть связано с образованием большого количества зародышей фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ когерентно связанных с мартенситной матрицей.

То, что при повышении температуры изотермического отжига диффузионному распаду подвергается все меньшее количество не превращённого мартенсита, хорошо видно по появлению петли МП на кривых охлаждения (рис. 4.3а) и по высоким значениям температур МП. Максимальные величины критических точек M_H и M_K получены после отжига при 340°C : 290 и 240°C , соответственно (см. табл. 4.1). Ясно, что при таких температурах отжига распадаются лишь остатки не превращённого мартенсита, а на электронно-микроскопических снимках мы видим уже вторичный реверсированный мартенсит.

При температурах отжига 360°C и выше, когда во время быстрого прогрева БЗР образца обратное МП практически полностью завершается ($\Delta R_{\text{отн}}^{\text{начало}} = -20\%$), ход кривых зависимости $\Delta R_{\text{отн}} = f(\tau)$ меняется (см. рис. 4.1а). После кратковременного повышения электросопротивления, связанного с распадом остаточного мартенсита, на кривых наблюдается его падение: начинает влиять выделение избыточного никеля из решетки В2-аустенита в виде метастабильных частиц фазы типа $A_2B(Ni_2Al)$.

При 360°C выделение частиц фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ из мартенсита, едва начавшись, затухает, а при 380°C этот процесс на втором часу выдержки начинает замещаться выделением (пока еще медленным) частиц фазы типа $A_2B(Ni_2Al)$ из аустенитной матрицы.

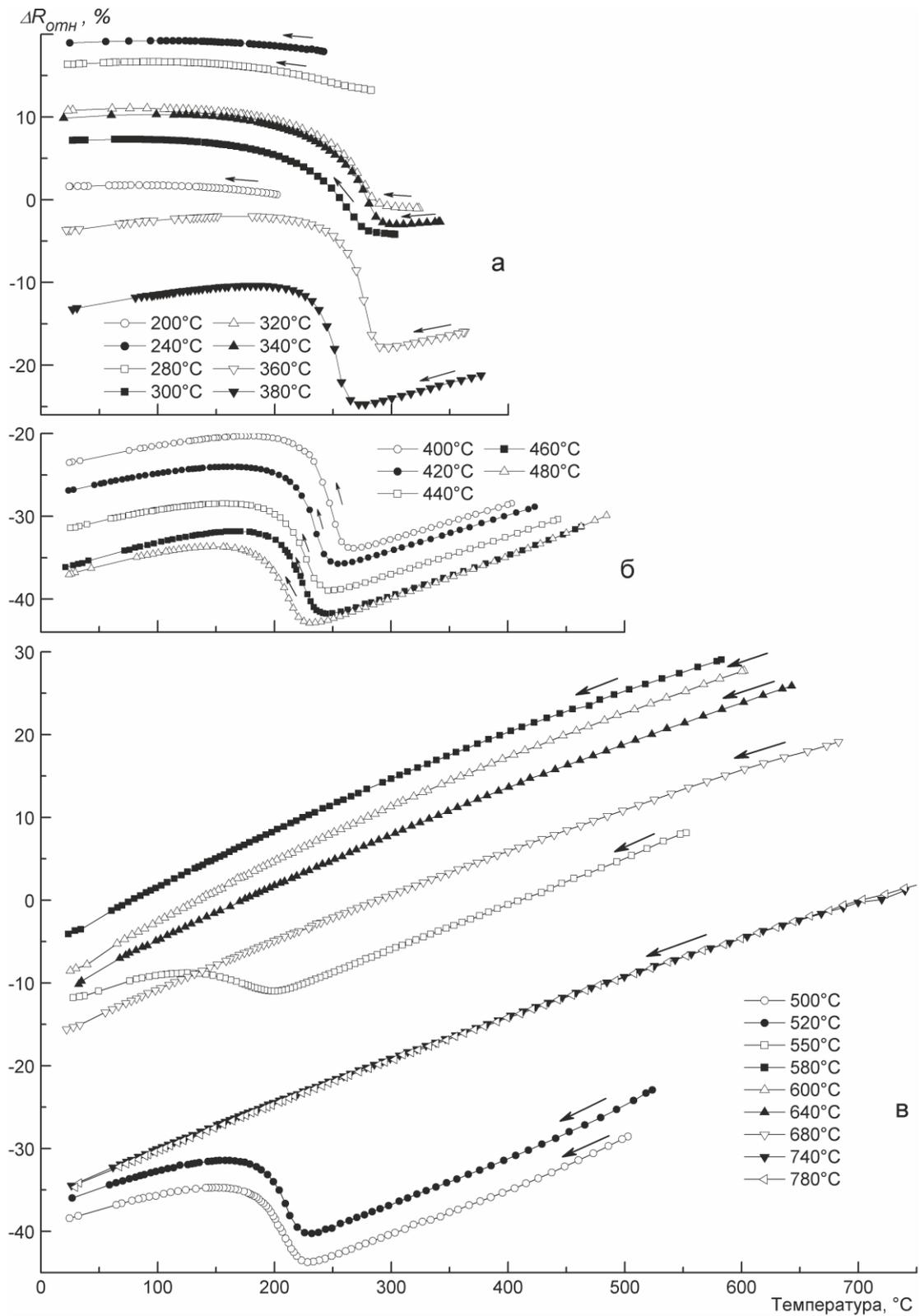


Рисунок 4.3. Изменение относительного электросопротивления БЗР сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ в процессе изотермических 5-часовых выдержек при температуре в интервалах (200-380)°C (а), (400-480)°C (б) и (500-780)°C (в).

При среднетемпературных отжигах в интервале температур (400-480)°С (см. рис. 4.1б и верхнюю половину табл. 4.2) развиваются процессы низкотемпературного распада пересыщенного никелем В2-аустенита [89]. О практически полном сдвиговом переходе $L1_0 \rightarrow B2$ во время быстрого прогрева образца говорят максимальные значения $\Delta R_{отн}^{начало}$ (-21 %). По ходу кривых хорошо видно, что В2-аустенит, быстро нагретый из мартенситного состояния после БЗР, в процессе отжига обедняется из-за выхода из решетки избыточных атомов никеля и образования более богатой никелем, чем сам сплав, фазы типа $A_2B(Ni_2Al)$. Обеднение происходит достаточно интенсивно, так как экспериментально фиксируются очень низкие значения $\Delta R_{отн}^{конец}$, достигающие 30%, и рекордный спад $\Delta R_{конец}$, до -40%! В температурной зависимости относительного электросопротивления при охлаждении после отжига также видны существенные изменения (рис. 4.3б). Во-первых, постепенное, по мере увеличения температуры предварительного отжига, снижение критических температур МП. Во-вторых, постепенное уменьшение высоты скачка относительного электросопротивления при вторичном МП.

Таблица 4.2. Характеристики экспериментальных зависимостей $\Delta R_{отн}=f(\tau)$ и $\Delta R_{отн}=f(T)$ БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$ в интервале температур (380-580)°С

Т отжига, °С	При изотермической выдержке				При охлаждении			
	$\Delta R_{отн}^{конец}$, %	$\Delta R_{отн}^{начало}$, %	$\Delta R_{отн}^{конец}$ - $\Delta R_{отн}^{начало}$, %	Время изменения $\Delta R_{отн}$ на -1%, мин	$\Delta R_{конец}$, %	$\Delta R_{отн}^{M_H}$ - $\Delta R_{отн}^{M_K}$, %	M_H , °С	M_K , °С
380	-21	-20	1	104,5	-13	13,5	266	227
400	-28	-21	7	19,5	-24	13,5	261	222
420	-29	-21	8	8,6	-27	12	249	206
440	-31	-20	11	3,8	-32	7,5	243	195
460	-31	-20	11	1,5	-37	10	239	195
480	-30	-20	10	1	-37	9,5	226	181
500	-29	-21	8	0,5	-39	9	225	174
520	-28	-21	7	0,5	-36	9	226	176
550	-3	-19	16	0,4	-12	2	201	125
580	29	-16	45	0,3	-4	0	-	-

Термоактивация диффузионного распада и отсутствие в рассматриваемом температурном интервале сильного конкурирующего процесса приводит к тому, что интенсивность распада по реакции $B_2 \rightarrow B_2 + A_2B(Ni_2Al)$ с повышением температуры только увеличивается (см. рис. 4.1б, в и табл. 4.2), и при температуре отжига выше $520^\circ C$ инкубационный период сокращается до 10-30 секунд [89, 111].

Электронно-микроскопически появление упорядоченной сверхструктуры типа $A_2B(Ni_2Al)$ фиксируется по появлению характерных для нее сверхструктурных отражений на $1/3$ и $2/3$ hkl как вторичного мартенсита, так и стабилизированного (устойчивого при комнатной температуре) аустенита, а также по темнопольным изображениям в этих рефлексах (рис. 4.2в) [89, 112].

При переходе к изотермическим выдержкам в интервале $(520-780)^\circ C$, то есть при высокотемпературных отжигах пересыщенного B_2 -аустенита, вновь происходит смена механизма распада [89, 111], что очень хорошо видно на рис. 4.1в. Как уже неоднократно указывалось ранее [113-115], в районе температуры $550^\circ C$ при длительных выдержках в превращенном аустените закаленных сплавов на основе Ni-Al появляются и растут весьма крупные термически стабильные частицы фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$. Резистометрические изотермы БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$ доказывают (рис. 4.1в), что этот процесс начинается уже при $500^\circ C$ (табл. 4.3), хотя в интервале температур $500-520^\circ C$ на фоне быстрого распада с образованием метастабильной фазы типа $A_2B(Ni_2Al)$ стабильные частицы фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ зарождаются и растут в аустените еще очень медленно. Но уже при $550^\circ C$ и вплоть до $700^\circ C$, максимальной температуры существования фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ [30], ее выделение становится решающим процессом распада пересыщенного аустенита, а само фазообразование сильно ускоряется с повышением температуры. Как видно из рис. 4.1в и из табл. 4.3, сильное снижение значений $\Delta R_{отн}$ и $\Delta R_{конеч}$ по мере увеличения температуры отжига затухает в течение первых минут отжига, а затем резко растет из-за появления и роста частиц стабильной фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$. В связи с этим структурный анализ сплава после отжигов при $550^\circ C$ и выше

усложняется одновременным присутствием двух стабильных (B_2 и A_5B_3) и двух нестабильных ($L1_0$ и A_2B) фаз (рис. 4.2Г).

Таблица 4.3. Характеристики экспериментальных зависимостей $\Delta R_{отж} = f(\tau)$ и $\Delta R_{отж} = f(T)$ БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$ в интервале температур (500-780)°С

Т отжига, °С	При изотермической выдержке				При охлаждении			
	$\Delta R_{отж}^{конеч}$, %	$\Delta R_{отж}^{начало}$, %	$\Delta R_{отж}^{конеч}$ - $\Delta R_{отж}^{начало}$, %	Время изменения $\Delta R_{отж}$ на +1%, мин	$\Delta R_{конеч}$, %	$\Delta R_{отж}^{M_H}$ - $\Delta R_{отж}^{M_K}$, %	M_H , °С	M_K , °С
500	-29	-21	8	255,5	-38,5	9	225	174
520	-28	-21	7	153,5	-36	9	226	176
550	-3	-19	16	59,8	-12	2	201	125
580	29	-16	45	15,3	-4	-	-	-
600	28	-18	46	4,5	-9	-	-	-
640	26	-13	39	1,8	-10	-	-	-
680	19	-12	31	0,7	16	-	-	-
740	1,5	-14	15,5	0,4	-35	-	-	-
780	3	-8	11	0,4	-35	-	-	-

Сравнение кинетики выделения частиц со сверхструктурой типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ из мартенсита (рис. 4.1а) и из аустенита (рис. 4.1в) указывает на существенные различия этих двух механизмов. В первом случае конкурируют два процесса: сдвиговый переход мартенсита в аустенит и диффузионный распад пересыщенного $L1_0$ -мартенсита. Во втором случае наблюдается не обычный распад пересыщенного B_2 -аустенита, а постепенный переход неустойчивой пересыщенной аустенитной фазы в стабильное при такой концентрации состояние – в фазу со сверхструктурой типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$, так как, согласно [30], сплав попадает под «купол» существования этой фазы. Процесс такого перехода контролируется диффузией, поэтому сильно ускоряется при повышении температуры отжига. Но если при температурах 520 и 550°С увеличение количества новой фазы идет с некоторым ускорением все 5 часов отжига (см. рис. 4.1в), при температурах (580-680)°С на кривых относительного

электросопротивления после быстрого и сильного (на 45%, см. табл. 4.3) подъема достигается определенный уровень насыщения (замедление фазового перехода).

Интересно, что с повышением температуры отжига в этом интервале температур уровень «насыщения» на изотермах заметно снижается. Резкие изменения наблюдаются и на экспериментальных кривых относительного электросопротивления образцов [89] при охлаждении после отжигов при температурах (520-780)°С (рис. 4.3в). Если после отжигов при температурах до 550°С прямое МП еще наблюдается, хотя критические температуры превращения с повышением температуры отжига постепенно снижаются, то в процессе отжига при 580°С и выше прямое МП полностью исчезает, что говорит об интенсивном уходе избыточного никеля из решетки аустенита. Одной из возможных причин этого является то, что наряду с образованием фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$, и с повышением температуры отжига происходит развитие еще одного процесса: «классического» распада высокотемпературной аустенитной фазы с образованием по границам аустенитных зерен прослоек γ' -фазы с $L1_2$ -решеткой на базе интерметаллида Ni_3Al . Богатая никелем γ' -фаза (содержание никеля около 75 ат. %) является еще одной дополнительной причиной сильного обеднения аустенита по никелю. Указанное подтверждается результатами электронной микроскопии (рис. 4.2е) [89]. Хотя в теле аустенитных микрочастиц отожженных образцов еще видно большое количество крупных пластинчатых частиц фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ (рис. 4.2д) с внутренней микродоменной взаимно двойникованной структурой [40], по межзеренным границам появляются и растут прослойки γ' -фазы.

Во время отжигов при температурах выше 700°С все рассмотренные выше промежуточные механизмы распада БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$ уже полностью сменяются на термодинамически более мощный традиционный переход метастабильного состояния в двухфазное стабильное: $B2+\gamma'(L1_2)$. Этот процесс протекает очень быстро, в течение первых минут отжига при 740 или 780°С (см. рис. 4.1в), и сопровождается небольшим изменением значения изотермического относительного электросопротивления $(\Delta R_{отн}^{конец} - \Delta R_{отн}^{начало}) \leq 15\%$, но резким

уменьшением $\Delta R_{\text{конеч}}$ (до -35%) (см. табл. 4.3). В микроструктуре уже вместо частиц фазы типа $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ видны крупные оторочки из γ' -фазы по границам аустенитных зерен и мелкие частицы этой же фазы в теле зерен (рис. 4.2е).

4.1.2 Изотермический распад БЗР сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$

Аналогичные показанным на рис. 4.1 изотермы относительного электросопротивления при разных температурах отжига были построены и для никель-алюминиевого сплава, легированного кобальтом. Полученные кривые [89] представлены на рис. 4.4 в том же масштабе, что и на рис. 4.1, что позволяет сразу сделать важный вывод. Частичная замена никеля кобальтом резко снижает склонность пересыщенного переходными элементами никель-алюминиевого

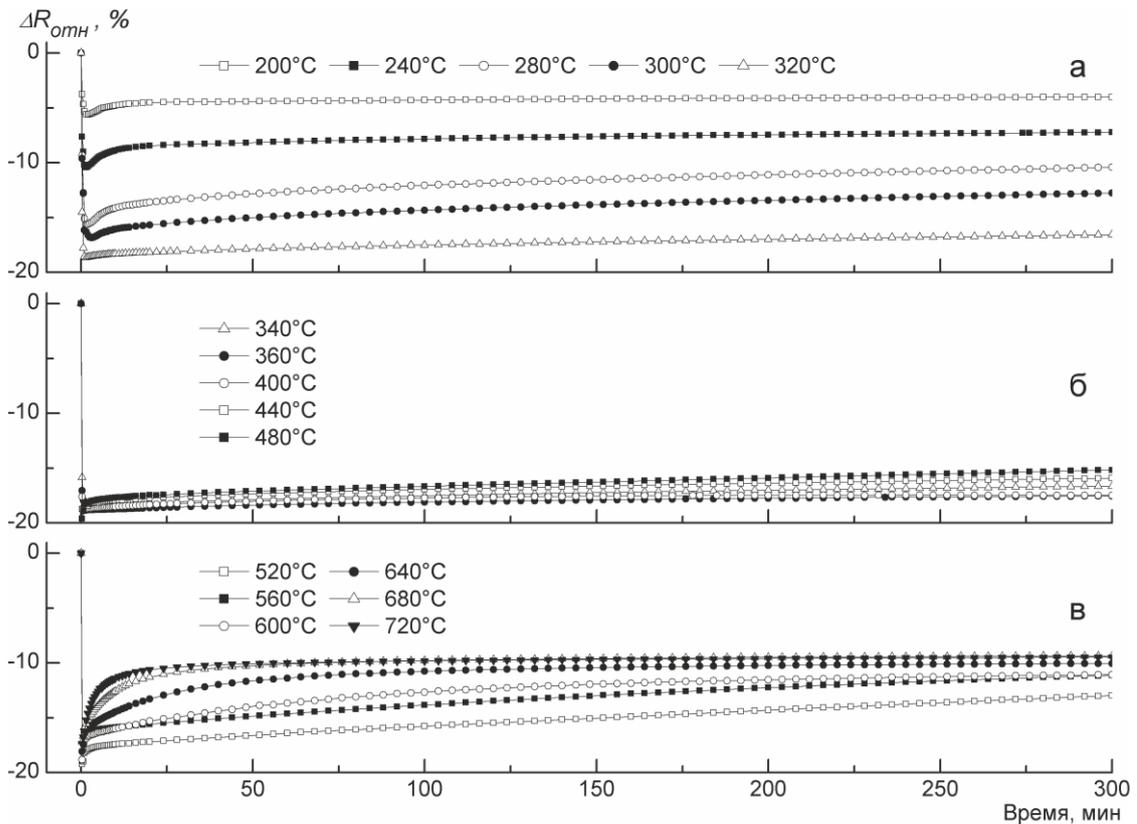


Рисунок 4.4. Изменение относительного электросопротивления БЗР сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ в процессе выдержек при температуре в интервалах (200-320°C) (а), (340-480°C) (б) и (520-720°C) (в).

мартенсита к диффузионному распаду. На это указывает как очень пологий вид экспериментальных кривых на рис. 4.4, так и небольшое изменение $\Delta R_{отн}$ в течение пятичасовых изотермических выдержек при разных температурах: от 1,5 до 8% (табл. 4.4).

Таблица 4.4. Характеристики экспериментальных зависимостей $\Delta R_{отн}=f(\tau)$ и $\Delta R_{отн}=f(T)$ БЗР сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ в интервале температур (200-780)°С

Т отжига, °С	При изотермической выдержке				При охлаждении			
	$\Delta R_{отн}^{конец}$, %	$\Delta R_{отн}^{начало}$, %	$\Delta R_{отн}^{конец}$ - $\Delta R_{отн}^{начало}$, %	Время изменения $\Delta R_{отн}$ на +1%, мин	$\Delta R_{конеч}$, %	$\Delta R_{отн}^{M_H}$ - $\Delta R_{отн}^{M_K}$, %	M_H , °С	M_K , °С
200	-4	-5,5	1,5	14	0,5	-	-	-
240	-7	-10,5	3,5	4	-2	-	-	-
280	-10,5	-15,5	5	4,3	0	6	262	219
300	-12,5	-17	4,5	12	0	8	273	231
320	-16,5	-18,5	2	66,5	-1	11	279	238
340	-16,5	-18,5	2	92,5	-1	10	280	245
360	-17,5	-19	1,5	174,5	-2	12	271	241
400	-17,5	-19	1,5	90,5	-2,5	13,5	267	229
440	-16	-19	3	46,5	0,5	13	258	226
480	-15	-19,5	4,5	38,5	1	13	252	214
520	-13	-19	6	30	-1	11	229	177
560	-11	-19	8	28,7	-11	-	175	-
600	-11	-19	8	12,5	-23	-	-	-
640	-10	-18	8	5	-25	-	-	-
680	-9	-17	8	2,3	-25	-	-	-
720	-9,5	-17	7,5	1,3	-25	-	-	-

Интересным оказался факт отсутствия метастабильного низкотемпературного распада пересыщенного аустенита $B2 \rightarrow B2 + A_2B(Ni_2Al)^{нано}$ [89]. Во всех температурных интервалах опробованных отжигов наблюдается только повышение значений $\Delta R_{отн}$, то есть как мартенсит, так и аустенит при температурах ниже 700°С распадаются с образованием только частиц стабильной фазы типа A_5B_3 ($(Ni,Co)_5Al_3$). Однообразность распада позволила свести все экспериментальные данные в одну табл. 4.4. Видно, что

10%-го изменения значений $\Delta R_{\text{отн}}$ достигнуть не удалось, а 5%-го – только при высокотемпературных отжигах. Стоит отметить, что у двойного никель-алюминиевого сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ значение этой величины при низкотемпературных отжигах превышает 20%, а при высокотемпературных – даже 50%.

Инкубационный период распада у сплава с кобальтом также существенно больше, чем у сплава без кобальта, особенно при низко- и среднетемпературном распаде аустенита из-за отсутствия стадии метастабильного распада [89].

Нужно отметить (сравни табл. 4.4 и табл. 4.1-4.3), что насыщенность матрицы переходными элементами в сплаве с кобальтом после всех режимов отжига остается выше, чем у двойного сплава. Разница ($\Delta R_{\text{конеч}}$) между конечным электросопротивлением образца (после изотермической выдержки и охлаждения) и исходного определяет степень необратимых диффузионных процессов. Видно (табл. 4.4), что при отжиге вплоть до температуры 520°C эта величина не превышает 2,5%, что положительно характеризует термическую стабильность закаленного никель-алюминий-кобальтового мартенсита, очень важную при использовании его в качестве материала с ВТЭПФ. Высокая устойчивость к диффузионному распаду наглядно отражается на ходе кривых электросопротивления при охлаждении образцов из БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ после различных отжигов (рис. 4.5) [89]. В отличие от сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ (см. рис. 4.3а, б), кривые электросопротивления независимо от температуры отжига практически совпадают, то есть на повышение температуры отжига слабо реагируют как интервал температур МП, так и количество реверсивного мартенсита, определяемое величиной $(\Delta R_{\text{отн}}^{\text{МН}} - \Delta R_{\text{отн}}^{\text{МК}})$ (см. также табл. 4.4).

На рис. 4.6 показаны характерные структуры БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ после разных предварительных отжигов. Видно, что исходный пластинчатый мартенсит после низкотемпературных отжигов меняется на внутренне микродвойникованный («паркетный») (рис. 4.6а), а при повышении температуры отжига опять становится таким же крупнопластинчатым (рис. 4.6в), как и в исходном состоянии (рис. 3.4д, е). На темнопольном изображении (рис. 4.6б) в толще мартенситной пластины слабо светятся наночастицы фазы типа

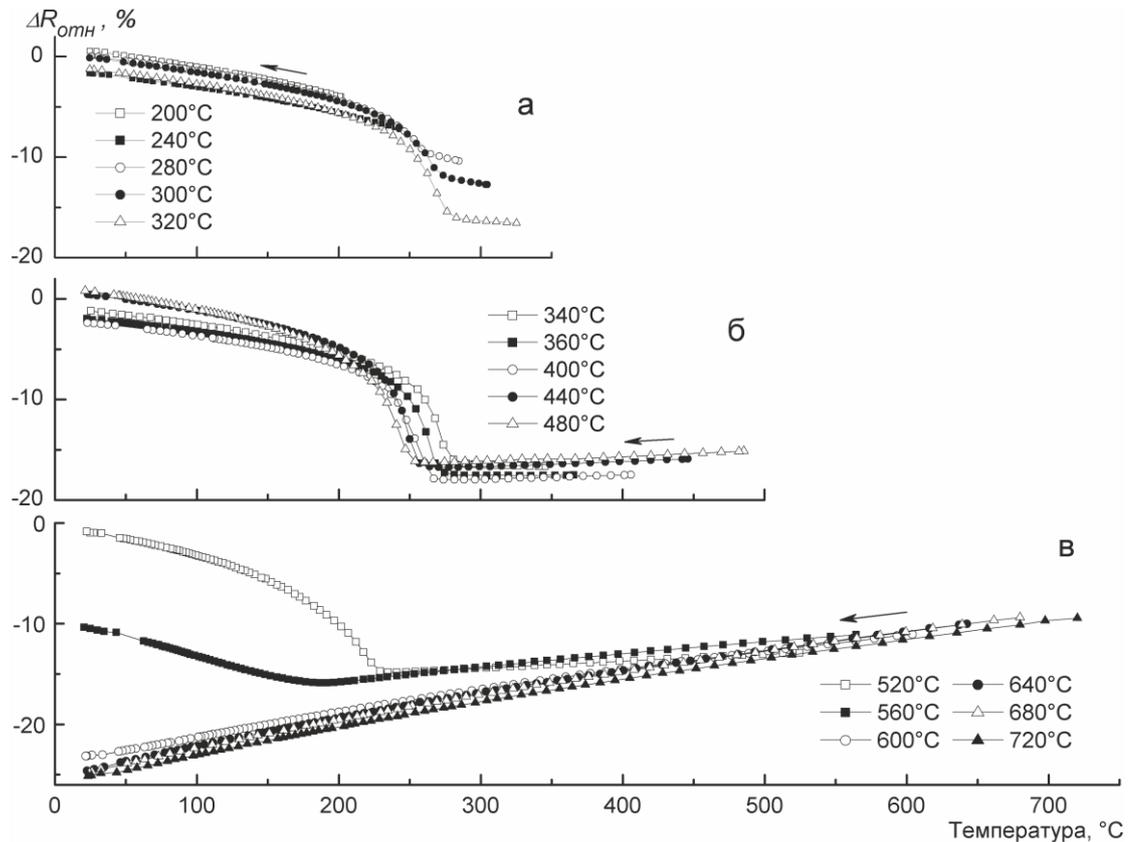
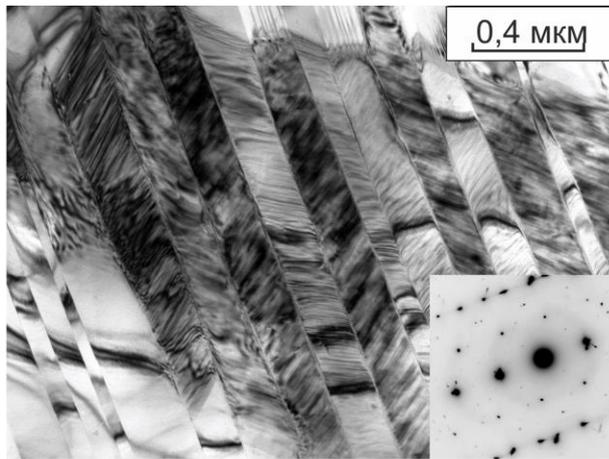


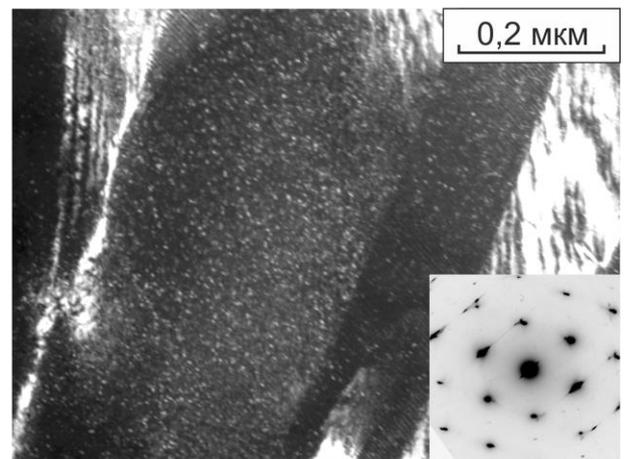
Рисунок 4.5. Изменение относительного электросопротивления БРЗ сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ в процессе охлаждения после изотермических 5-часовых выдержек при температуре в интервалах (200-320) $^{\circ}\text{C}$ (а), (340-480) $^{\circ}\text{C}$ (б) и (520-720) $^{\circ}\text{C}$ (в).

A_5B_3 (Ni_5Al_3) размером 3-5 нм. Как и следовало ожидать, в этом сплаве появление метастабильной фазы типа A_2B электронно-микроскопически не зафиксировано ни при какой температуре отжига. Распад пересыщенного переходными элементами аустенита сопровождается выделением пластинчатых частиц стабильной фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3), частицы с повышением температуры отжига с 520 до 680 $^{\circ}\text{C}$ заметно увеличиваются в размерах (рис. 4.6г, д).

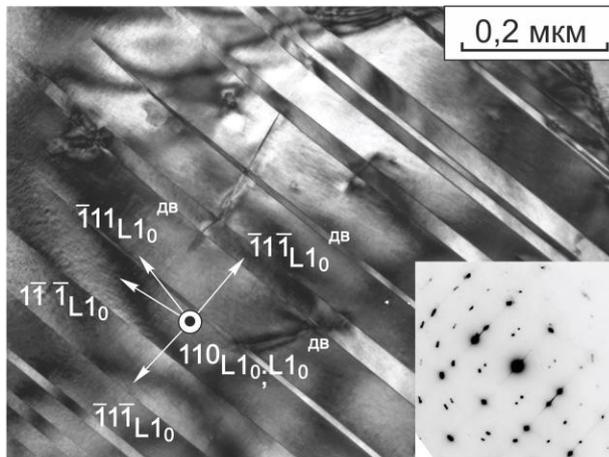
При охлаждении после высокотемпературных отжигов, начиная с 600 $^{\circ}\text{C}$, прямое вторичное МП пропадает (см. рис. 4.5в), одновременно в структуре сплава появляются межграницные прослойки γ' -фазы (рис. 4.6д), то есть температурный порог полного распада пересыщенного никель-алюминиевого аустенита при введении кобальта заметно не повышается. Выше 700 $^{\circ}\text{C}$, как и в сплавах Ni-Al [30], фаза типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) в сплаве $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ уже нестабильна, поэтому происходит «классический» распад пересыщенного аустенита на две стабильные фазы: $\underline{\text{B}_2}$ и γ' (рис. 4.6е).



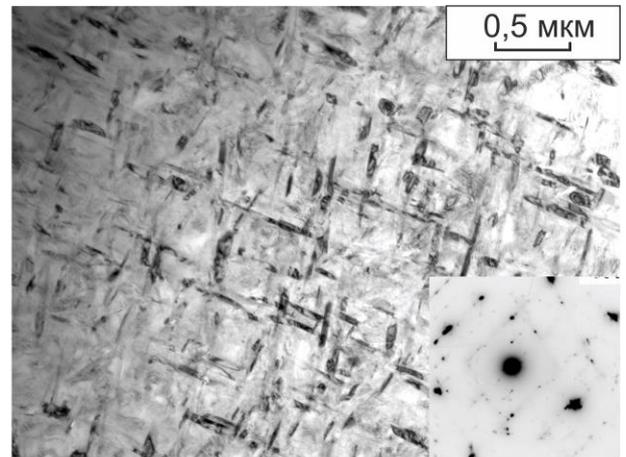
а



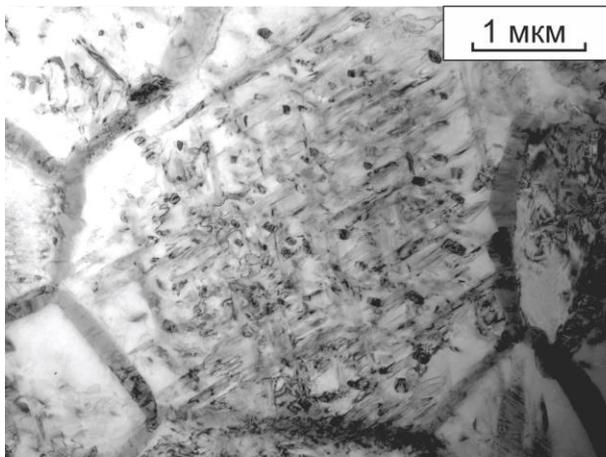
б



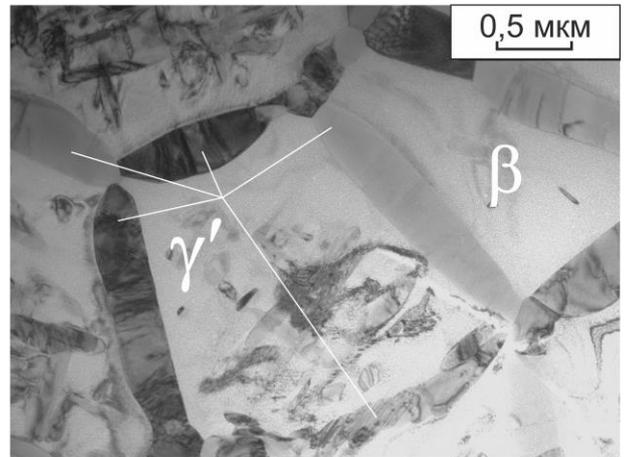
в



г



д



е

Рисунок 4.6. Структура БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ после 5-часовых отжигов при 200 (а), 240 (б), 360 (в), 560 (г), 600 (д) и 720°C (е): б - ТП изображение в рефлексе $(\bar{1}\bar{2}2)_{\text{Ni}_5\text{Al}_3}$; ОЗ $[101]_{L1_0}$, $[201]_{\text{Ni}_5\text{Al}_3}$.

4.1.3 Обсуждение результатов

Пошаговая (по температуре) изотермическая резистометрия образцов из БЗР сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, в сочетании с электронно-микроскопическим структурным контролем, позволила выделить несколько температурно-временных стадий диффузионного распада в пересыщенных по никелю L1_0 -мартенсите и в B2 -аустените [89, 111, 112].

В сплаве без кобальта четко обнаруживаются 4 стадии такого распада:

(211-352) $^{\circ}\text{C}$ – низкотемпературный распад пересыщенного мартенсита:



(360-600) $^{\circ}\text{C}$ – низкотемпературный метастабильный распад пересыщенного аустенита:



(520-700) $^{\circ}\text{C}$ – среднетемпературный стабильный распад пересыщенного аустенита:



(580-780) $^{\circ}\text{C}$ – высокотемпературное превращение пересыщенного аустенита в стабильное двухфазное состояние:



В сплаве с кобальтом можно выделить практически такие же 4 температурные стадии, только на стадии низкотемпературного распада пересыщенного аустенита вместо метастабильной фазы типа $\text{A}_2\text{B}(\text{Ni}_2\text{Al})$ выделяются ультрамелкие частицы стабильной фазы типа $\text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$. По виду изотермических кривых электросопротивления (см. рис. 4.4) и по их количественным характеристикам (см. табл. 4.4) можно сделать заключение о существенном замедляющем влиянии кобальта на выделение избыточного никеля из матрицы с образованием фаз типа A_5B_3 .

На основе измеренных по экспериментальным изотермам величинах времени достижения 1 % изменения $\Delta R_{\text{отн}}^{\text{начало}}$ (см. табл. 4.1-4.4) были

построены [89, 111] диаграммы начала изотермического распада $L1_0$ – мартенсита и ревертированного В2-аустенита двух изученных сплавов после БЗР (рис. 4.7 а, б). Определены температуры МП при быстром нагреве [98]. Быстрый нагрев со скоростью $75^\circ\text{C}/\text{мин}$ позволил предотвратить распад мартенсита, и получить более точные температуры МП (табл. 4.5).

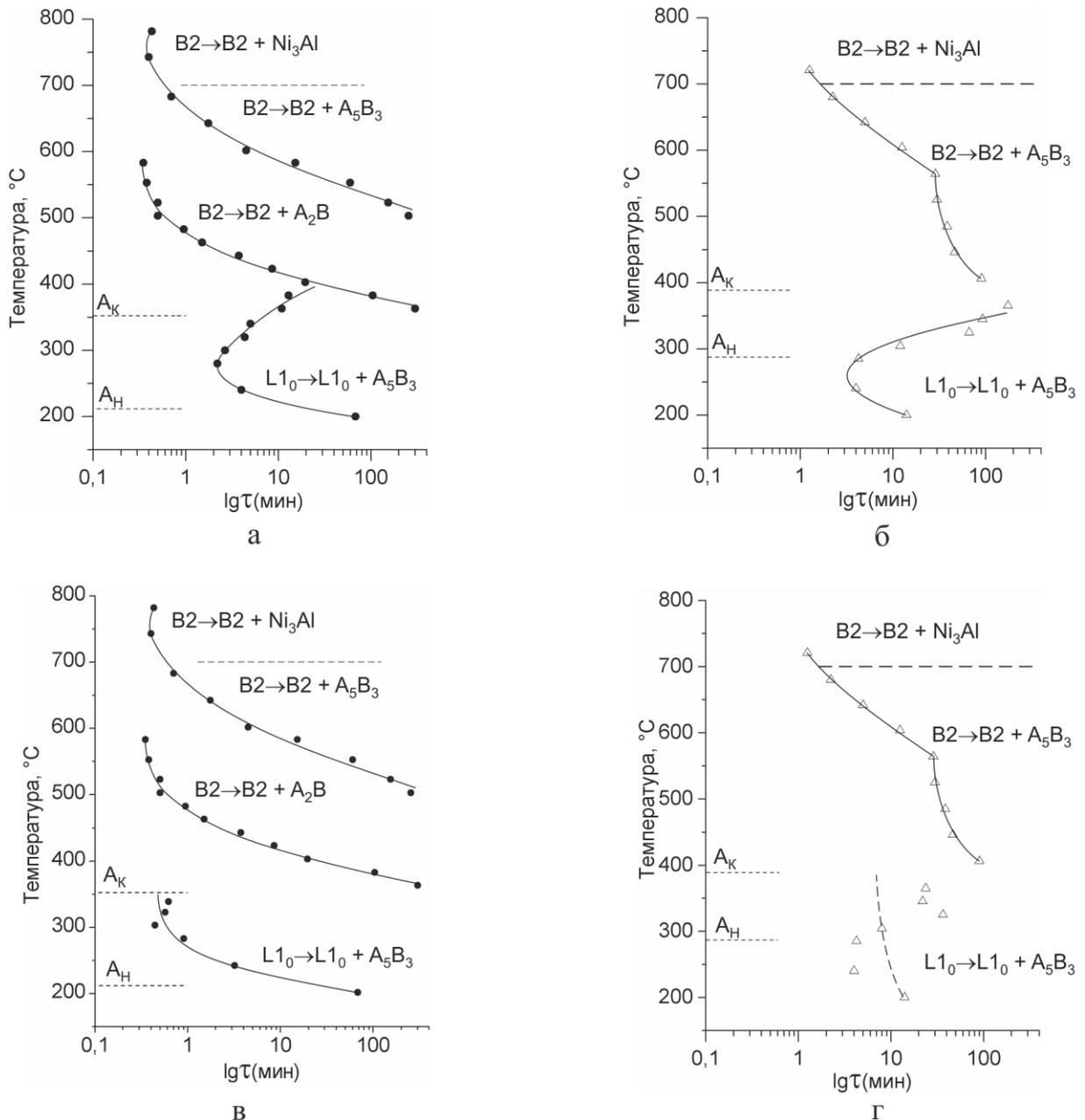


Рисунок 4.7. Построение диаграмм распада $L1_0$ - мартенсита и ревертированного В2 - аустенита для БЗР сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$: а, в - БЗР сплав $Ni_{65}Al_{35}$; б, г - БЗР сплав $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$.

Таблица 4.5. Температуры мартенситного превращения БЗР сплавов полученные при нагреве со скоростью 75°С/мин.

Сплав	M _H , °C	M _K , °C	A _H , °C	A _K , °C
Ni ₆₅ Al ₃₅	317	224	211	352
Ni ₅₆ Al ₃₄ Co ₁₀	331	274	287	389

В результате быстрого нагрева в температурный интервал обратного МП (A_H-A_K) сплавы находятся в двухфазном состоянии аустенит-мартенсит. Если строить диаграмму распада для мартенсита по изменению электросопротивления, будет правильно учитывать процентное содержание мартенсита при данной температуре отжига. При низкой температуре аустенит более стабилен к выделению фазы типа A₅B₃ (Ni₅Al₃), а мартенсит напротив при температурах (A_H - A_K) менее стабилен. Соответственно, при постоянной температуре электросопротивление аустенитной фазы будет изменяться значительно медленно, чем у стареющего мартенсита. С учетом этого, на диаграммах начала изотермического распада L1₀ – мартенсита и ревертированного B2-аустенита для двух изученных сплавов были перестроены кривые распада мартенсита (рис. 4.7 в, г). За точку на диаграмме выбрано время изменения электросопротивления мартенсита на 1% при температуре отжига. Доля содержания мартенсита рассчитана из условия: при температуре A_H ~ 100%, A_K ~ 0%.

На этих диаграммах чётко выявляются три нижние ступени распада. Именно эти ступени наиболее важны при разработке сплавов со стабильным ВТЭПФ [106]. Нижнюю ступень нужно обязательно миновать при нагреве БЗР образцов или изделий до температуры стабилизирующего отжига. Вторая и третья ступени интересны для выбора температурно-временного режима стабилизирующего отжига и для корректировки температур обратимого МП.

Как видно из полученных диаграмм, расположение первой ступени (диффузионного распада мартенсита) для обоих сплавов практически одинаково по температуре, но они отличаются по времени начала распада. Так же сильно различаются температуры обратного МП. У сплава Ni₅₆Al₃₄Co₁₀ температуры обратного МП выше и уже гистерезис по сравнению с Ni₆₅Al₃₅. Но важно, что едва

начавшись, распад кобальтсодержащего мартенсита затухает, а в двойном Ni-Al сплаве быстро развивается.

С помощью построенных диаграмм [89, 111] четко выявляется температурный интервал повышенной стабильности матричной фазы. Для обоих сплавов он находится при $(360-420)^\circ\text{C}$. В этом интервале уже заканчивается обратное бездиффузионное МП, а для диффузионного распада аустенита температуры еще недостаточно высокие. Здесь следует заметить, что устойчивость трехкомпонентного пересыщенного аустенита тоже значительно выше, чем двухкомпонентного. С ростом температуры отжига устойчивость аустенита к распаду в сплаве $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ значительно увеличивается, относительно сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$. Так, при температуре 400°C устойчивость аустенита в трёхкомпонентном сплаве 90 минут, а в двух компонентом 27 минут (в 3,3 раза), тогда так при температуре 450°C устойчивость аустенита 48 и 2,2 минуты (в 21,8 раз).

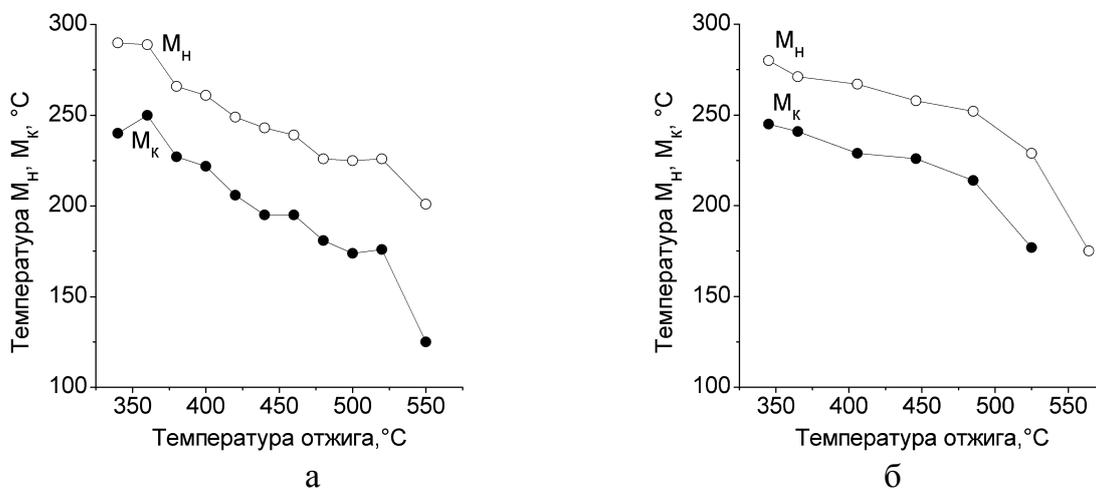


Рисунок 4.8. Влияние температуры предварительного 5-часового отжига на критические температуры мартенситного превращения в БЗР сплавах $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ (а) и $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ (б).

На рис. 4.8 для исследованных сплавов представлены зависимости критических температур прямого МП (M_n и M_s) от температуры предварительного 5-часового отжига [89]. После отжига в аустенитной области, максимальной термической устойчивости, выявляются максимальные величины критических температур сплава и постепенное их снижение при повышении

температуры этого отжига. Немаловажным следствием полученных закономерностей можно считать обнаружение легко выполняемого способа регулирования в достаточно широких пределах интервала рабочих температур ВТЭПФ для образцов из одного и того же исходного сплава – за счет выбора режима предварительного стабилизирующего отжига. При сравнении экспериментальных зависимостей для обоих сплавов четко выявляется более высокая устойчивость максимальных величин критических температур МП в тройном сплаве $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ к повышению температуры стабилизирующего отжига.

Причина более высокой термической устойчивости БЗР сплава, в котором часть атомов никеля замещена атомами кобальта, требует дополнительных исследований и новых модельных представлений. Одной из возможных причин повышенной устойчивости может быть снижение (при введении кобальта в рассматриваемые сплавы) стремления системы к появлению сверхструктур высокого ранга – $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ и $A_2B(Ni_2Al)$. На это указывает и отсутствие подобных сверхструктур (Co_5Al_3 , Co_2Al , Co_3Al) в системе Co-Al [21].

4.2 Влияние длительного низкотемпературного старения в БЗР сплавах $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ на обратимость мартенситного превращения

Следующая серия экспериментов была проведена с целью исследования влияния последовательного старения, сначала кратковременного в области В2-аустенита, а затем длительного в области $L1_0$ -мартенсита [116]. Для проведения длительного старения была выбрана температура - 240°C. При данной температуре сплав $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ находится полностью, а сплав $Ni_{65}Al_{35}$ почти полностью, в мартенситном состоянии.

Образец БЗР - сплава $Ni_{65}Al_{35}$ загружали в разогретую до 450°C печь и изотермически отжигали в течение 1 часа (средняя скорость нагрева 300°C/мин).

При изотермической выдержке (450°C , 1 ч) в структуре сплава происходит распад аустенита: $\text{B2}^{\text{пересыщ.}} \rightarrow \text{B2}^{\text{пересыщ.'}} + \text{A}_2\text{B}(\text{Ni}_2\text{Al})$ [89, 116]. После такого отжига изменение относительного электросопротивления во время трехкратного термоциклирования ($20 \leftrightarrow 450^{\circ}\text{C}$) свидетельствует о сохранении высокой обратимости мартенситного превращения (рис. 4.9 а -б, табл. 4.6) [116]. Этот же образец был ускоренно нагрет до 240°C и выдержан в течение 100 ч [116]. Были сделаны замеры температурной зависимости относительного электросопротивления во время трехкратного термоциклирования ($20 \leftrightarrow 450^{\circ}\text{C}$) (рис. 4.9 б, табл. 4.6), которые указывают на то, что сплав сохранил высокую термическую стабильность обратимости мартенситного превращения [116].

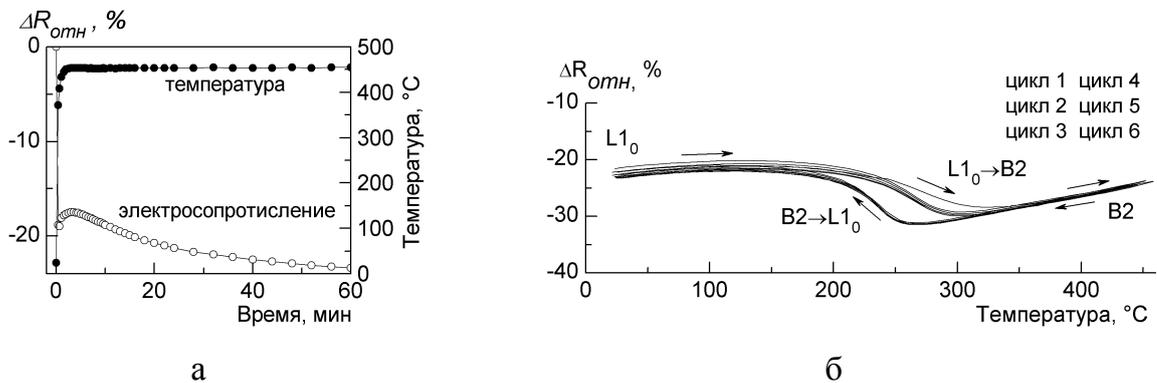


Рисунок 4.9. Влияние последовательного старения в B2-аустенитной (450°C , 1 ч.) и L1₀-мартенситной (240°C , 100 ч.) области на обратимость мартенситного превращения в БЗР сплаве Ni₆₅Al₃₅:

а - ход кривой относительного электросопротивления при изотермическом отжиге 450°C , 1 ч.; б - совмещение: 1, 2, 3 циклов нагрев-охлаждение $20 \leftrightarrow 450^{\circ}\text{C}$ (после отжига 450°C , 1 ч.) + 4, 5, 6 циклов нагрев-охлаждение $20 \leftrightarrow 450^{\circ}\text{C}$ (после отжига 240°C , 100 ч.).

Для БЗР сплава Ni₅₆Al₃₄Co₁₀ был проделан аналогичный эксперимент [116]. Осуществлен ускоренный нагрев до 450°C с изотермической выдержкой в течение 1 часа. Наблюдается распад аустенита с образованием наночастиц со сверхструктурой типа A₅B₃(Ni₅Al₃): $\text{B2}^{\text{пересыщ.}} \rightarrow \text{B2}^{\text{пересыщ.'}} + \text{A}_5\text{B}_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$ [89, 116].

При двукратном термоциклировании ($20 \leftrightarrow 450^{\circ}\text{C}$) (после отжига при 450°C , 1 ч) критические температуры МП практически не изменяются (табл. 4.6), что подтверждает высокую термическую стабильность сплава, после отжига в

аустенитной области. Это наглядно иллюстрируется наложением двух кривых при термоциклировании (рис 4.10, б) [116].

Таблица 4.6. Критические температуры прямого и обратного мартенситного превращения и характеристики гистерезисной петли МП в БЗР - сплавах, °С

Режим отжига	Режим измерения $\Delta R_{отн}=f(T)$ 20 \leftrightarrow 450°С	M_n	M_k	A_n	A_k
Ni₆₅Al₃₅					
450°С, 1 ч	первый цикл	259	186	203	299
	второй цикл	259	188	197	297
	третий цикл	260	186	198	295
240°С, 100 ч	четвертый цикл	262	190	200	320
	пятый цикл	261	190	206	296
	шестой цикл	259	190	201	298
Ni₅₆Al₃₄Co₁₀					
450°С, 1 ч	первый цикл	269	238	249	310
	второй цикл	274	236	247	312
240°С, 100 ч	третий цикл	270	240	278	333
	четвертый цикл	270	232	247	311
	пятый цикл	273	233	248	310

После старения в течение 100 часов при 240°С и одного цикла (20 \leftrightarrow 450)°С видно (рис. 4.10, б), что так же, как и в сплаве Ni₆₅Al₃₅, происходит повышение значений критических температур обратного мартенситного превращения A_n и A_k (значения M_n и M_k не изменяются табл. 1). При последующих двух термоциклах

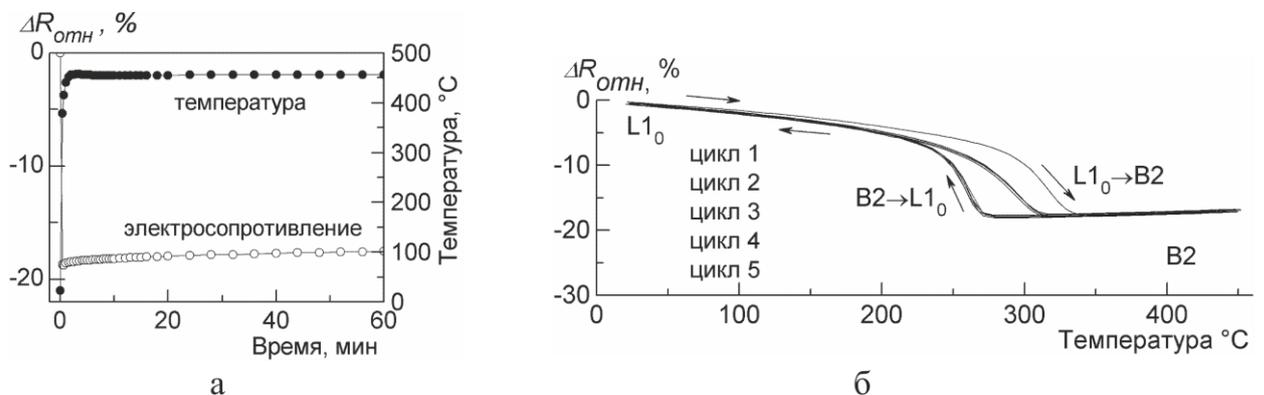


Рисунок 4.10. Влияние последовательного старения в В2-аустенитной (450°С, 1 ч.) и L1₀-мартенситной (240°С, 100 ч.) области на обратимость мартенситного превращения в БЗР сплаве Ni₅₆Al₃₄Co₁₀: а - ход кривой относительного электросопротивления при изотермическом отжиге 450°С, 1 ч.; б - совмещение: 1, 2 циклов нагрев-охлаждение 20 \leftrightarrow 450°С (после отжига 450°С, 1 ч.) + 3, 4, 5 циклов нагрев-охлаждение 20 \leftrightarrow 450°С (после отжига 240°С, 100 ч.).

температуры A_H и A_K становятся такими же, как и до старения при 240°C (см. табл. 4.6, рис. 4.10 б) [116].

В обоих сплавах в процессе изотермической выдержки при 240°C в течение 100 ч. происходит распад мартенсита. Об этом свидетельствует повышение температуры A_K . Температура старения в мартенситной области невысокая, поэтому диффузионные процессы в сплавах протекают медленно. Мы считаем, что во время изотермической выдержки происходит образование наночастиц типа Ni_5Al_3 , которые, вероятно, при последующем нагреве в область В2-аустенита растворяются. Электронно-микроскопические исследования БЗР-сплава $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ после отжига (240°C в течение 100 ч.) показали, что темнопольное изображение в рефлексе $(200)_{\text{Ni}_5\text{Al}_3}$ выявляет наночастицы фазы типа $A_5B_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3)$ [116]. После термоциклирования эти наночастицы электронно-микроскопически не наблюдаются, кроме того происходит снижение температуры A_K до значений, полученных ранее (после циклов нагрев-охлаждение 1 или 2).

На основании резистометрического исследования показано, что исследуемые мелкозернистые сплавы $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ после кратковременного старения в области В2-аустенита с последующим длительным старением в области $L1_0$ -мартенсита сохраняют высокую термическую стабильность, связанную с полной обратимостью мартенситного превращения [116].

4.3 Заключение

С помощью изотермической резистометрии ленточных образцов из БЗР сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ выявлены четыре температурно-временных ступени диффузионного распада.

Показано, что БЗР сплав $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ намного более устойчив к диффузионному распаду как в мартенситном, так и в аустенитном состояниях,

чем БЗР сплав $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, при достижении таких же высоких критических температур обратимого мартенситного превращения, что очень важно для создания функциональных сплавов со стабильным высокотемпературным эффектом памяти формы.

Построены диаграммы начала изотермического распада $L1_0$ – мартенсита и ревертированного В2-аустенита БЗР сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, позволяющие обоснованно выбирать температурно-временные режимы стабилизирующего отжига функциональных мелкозернистых мартенситных сплавов на основе системы Ni-Al, а также регулировать в широких пределах рабочие температуры подобных материалов.

В работе с помощью резистометрического исследования показано, что исследуемые мелкозернистые сплавы $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ после старения при 450°C в течение 1 часа в области В2-аустенита с последующим старением в области $L1_0$ -мартенсита при 240°C в течении 100 часов сохраняют высокую термическую стабильность обратимости мартенситного превращения.

Результаты главы 4 опубликованы в статьях [89, 111, 112, 114, 115, 116].

Исследование структуры и магнитных свойств сплавов Co-Ni-Al с ферромагнитным термоупругим мартенситом

В последние годы уделяется большое внимание разработке новых интеллектуальных материалов. Особый интерес исследователей вызывают принципиально новые ферромагнитные сплавы с магнитно-управляемым эффектом памяти формы (МУЭПФ) на основе сплава Гейслера Ni₂MnGa, первые сообщения об которых опубликованы в 1995-1996г.г. [60]. На монокристалле этого сплава достигнута обратимая “магнитная” деформация в 6% [62]. Предпринимаются попытки расширения круга сплавов с МУЭПФ [59]. С этой точки зрения привлекает внимание обнаруженный МУЭПФ в β - и ($\beta+\gamma$)-сплавах системы Co-Ni-Al [56, 77-79]. Привлекательность сплавов Co-Ni-Al как сплавов с МУЭПФ связана с достаточно хорошей их пластичностью в крупнозернистом и мелкозернистом состояниях, так как интервал составов этих МУЭПФ находится вблизи границы однофазной β -области и ($\beta+\gamma$)-двухфазной областей, и эти сплавы достаточно легко пластифицируются за счет введения в структуру небольшого количества пластичной γ -составляющей, строго контролируемого составом и термической обработкой.

Для получения магнитоуправляемого эффекта памяти формы, как считают [66], необходимо чтобы температура перехода из ферро- в парамагнитное состояние была выше температуры начала обратного МП.

Цель второй части работы – исследовать мелкозернистое состояние сплавов Co-Ni-Al, полученных быстрой закалкой из расплава. Экспериментальным путем определить состав сплава, в котором термоупругое МП происходит при комнатной температуре или выше, а температура ферромагнитного превращения была немного выше температуры перехода мартенсит – аустенит. Изучить возможность проявления эффекта памяти формы этих сплавов за счет движения границы двойников при приложении внешнего магнитного поля.

5.1 Подбор химического состава сплавов системы Co-Ni-Al с ферромагнитным термоупругим мартенситным превращением

Всего было изучено 9-ть разных составов сплавов Co-Ni-Al (см. пункт 2.1.1 и табл. 2.3.). Было сделано 2-е серии плавов. Первая плавка включает в себя сплавы $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ (№ 1), $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$ (№2), $\text{Co}_{39}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{29}$ (№3), $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№4) и $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$ (№5). Вторая плавка – сплавы $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№ 4'), $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{28}$ (№7), $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{27}$ (№8), $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ (№9) и $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ (№10).

5.1.1 Исследование первой серии сплавов - $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ (№ 1), $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$ (№2), $\text{Co}_{39}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{29}$ (№3), $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№4) и $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$ (№5)

После отжига отливок при 1200°C , 5 ч (в воздушной атмосфере) и закалки в воде в структуре всех сплавов №1-5 формируются крупные равноосные (размером ~ 1 мм) аустенитные зерна, отороченные в сплавах №1-№4 мелкими вытянутыми частицами γ -фазы (рис. 5.1а, б; табл.5.1). Такие же частицы γ -фазы встречаются и в теле зерна. Количество γ -фазы невелико и не превышает 5% [117]. В сплаве $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$ (№ 5), содержащего 30 ат. % алюминия, после отжига 1200°C и закалки зафиксировано однофазное состояние (рис. 5.1в). Таким образом, при отжиге 1200°C сплавы №1-4 на тройной диаграмме Co-Ni-Al попадают в двухфазную ($\beta+\gamma$) - область на границу с однофазной β -областью, а сплав №5, наоборот, в однофазную β -область на границу с двухфазной ($\beta+\gamma$)-областью (см. рис.2.1) [117, 118].

На электронно-микроскопических изображениях (рис. 5.1г, д) структуры сплавов в КЗ состоянии, после закалки аустенитной фазы с упорядоченной решеткой B2, виден ярко выраженный твидовый контраст, указывающий на

предпереходное неустойчивое состояние аустенита. У всех исследованных сплавов в литом ПК состоянии температура начала мартенситного превращения M_n лежит ниже комнатной температуры [117, 118].

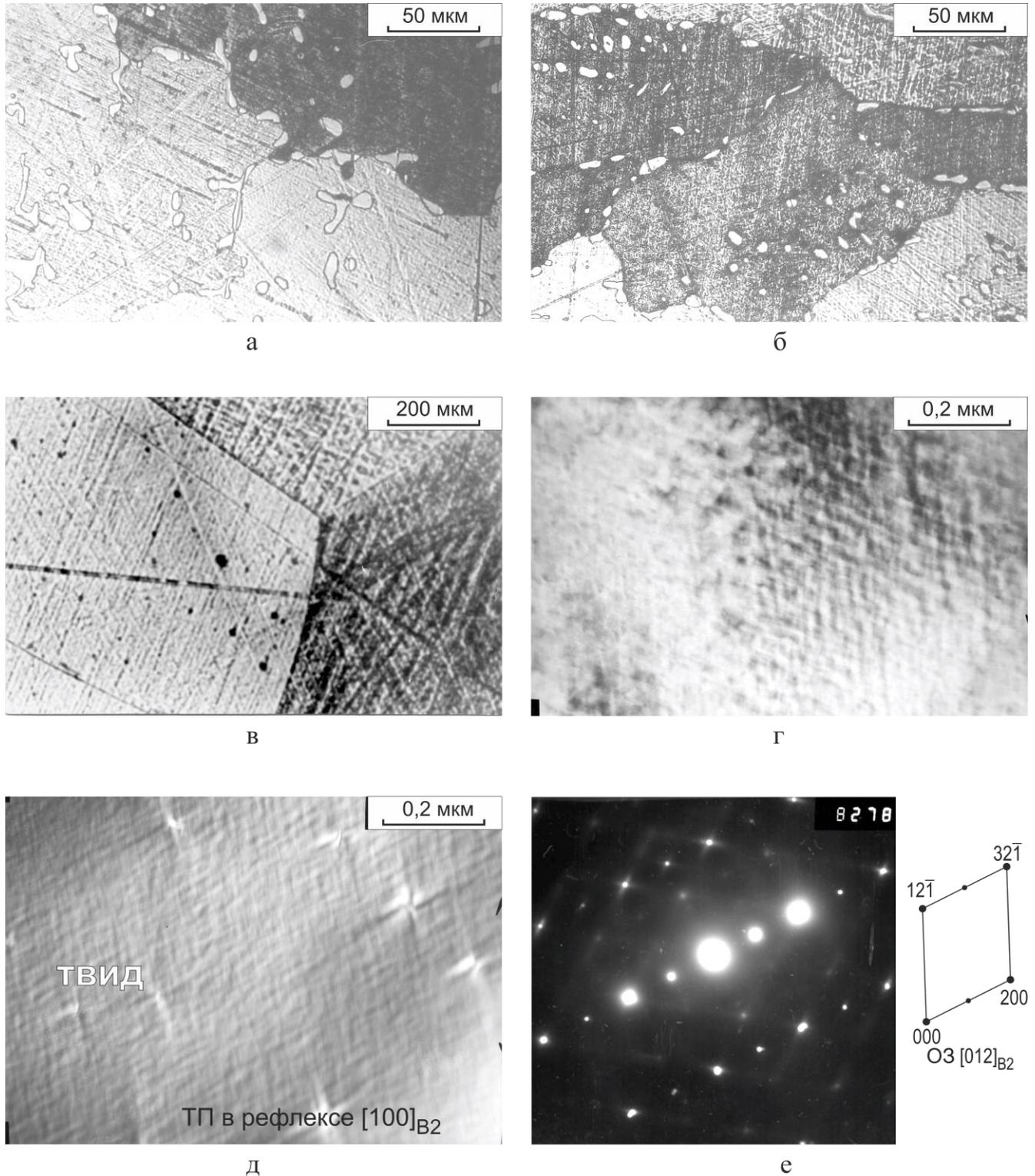


Рисунок 5.1. Структура сплавов Co-Ni-Al в литом поликристаллическом состоянии после отжига при 1200°C , 5 ч, закалка в воду: а, г - сплав $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ (№1); б - сплав $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$ (№2); в - сплав $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$ (№5); д, е - сплав $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№4).

Таблица 5.1. Результаты оптического анализа

№	Сплав	Закаленное состояние
1	$\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$	двухфазная ($\beta+\gamma$)-крупнозёрненная структура (γ -частицы – мелкие вытянутые глобулы по границам и в теле β -зерна
2	$\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$	то же
3	$\text{Co}_{39}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{29}$	то же
4	$\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$	то же с более крупными выделениями
5	$\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$	сплав однофазный

После спиннингования расплава сплавы переходят в МЗ состояние [117, 119], становятся практически однофазными. Зерно уменьшается в ~ 1000 раз - до 0,5-4 мкм (рис.5.2а). Уменьшение количества второй фазы (γ), привело к дополнительному пересыщению матрицы переходными элементами (Ni, Co). В

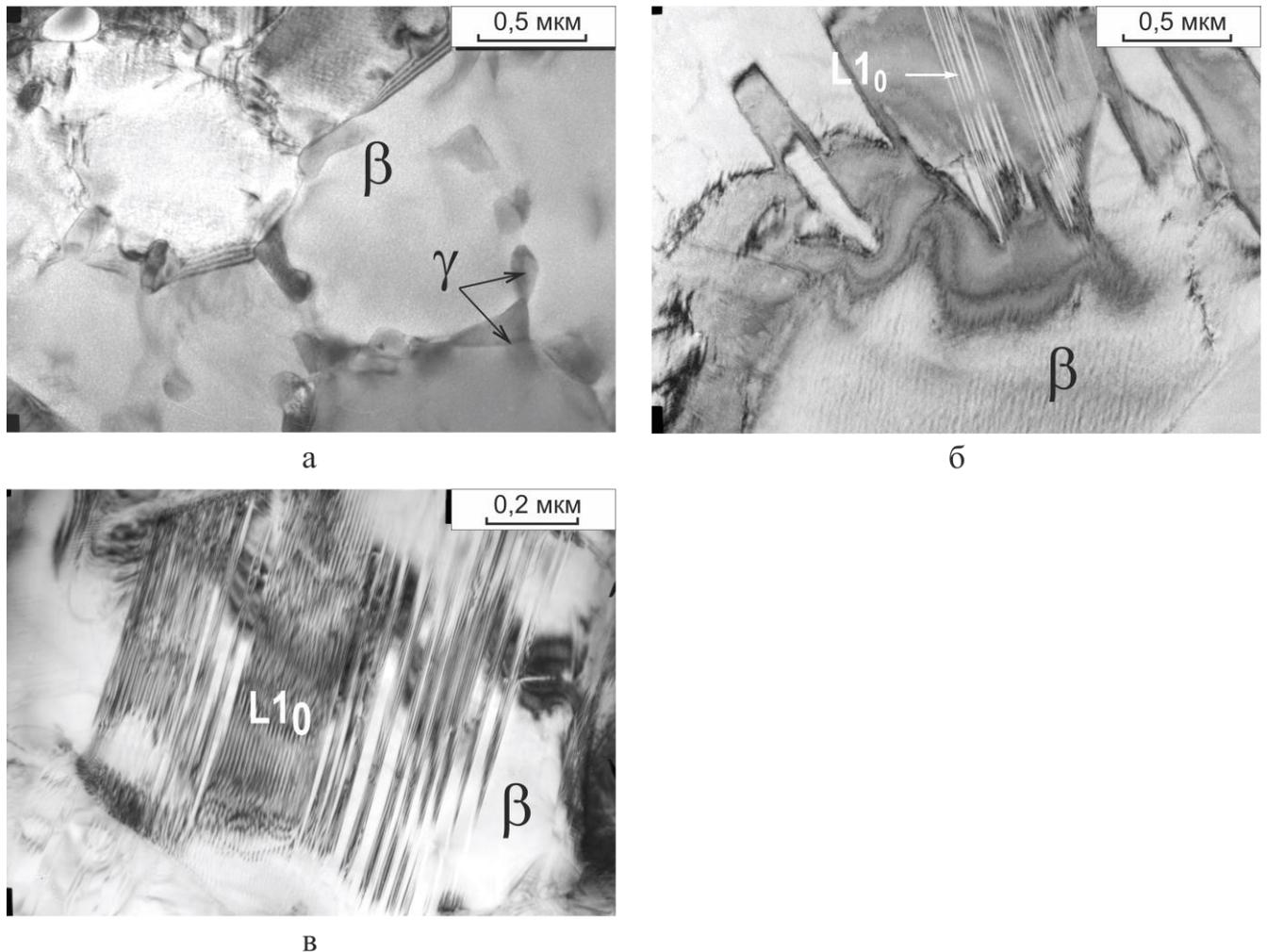


Рисунок 5.2. Структура БЗР сплавов $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ (№1) (а, б) и $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№4) (в) в исходном состоянии.

результате этого, мартенситная точка существенно повысилась и рядом с зернами непревращенной В2-аустенитной фазы (с четким «твидовым контрастом») в сплавах $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ (№1) и $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№4) встречаются зерна с небольшими участками L1_0 -мартенсита (рис.5.2б, в). В сплаве $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№4) такие мартенситные участки занимают уже значительный (~ 30 об.%) объем (рис.5.2в), т.к. у этого сплава температура M_n становится выше комнатной.

Для определения температурных интервалов фазовых превращений в МЗ сплавах была измерена температурная зависимость электросопротивления тонких ленточных образцов из всех пяти сплавов, и были построены кривые изменения относительного электросопротивления этих образцов в процессе нагрева и охлаждения в температурном интервале от -150 до 600°C (рис. 5.3) [118, 119]. Точки A_1 - A_5 на этих кривых обозначают места совмещения экспериментальных кривых, полученных в криогенной ячейке измерительной установки (левая часть) и в высокотемпературной (правая часть).

Характер изменения электросопротивления в области положительных температур для всех сплавов практически одинаков. При температуре 315 - 370°C (температура коррелирует с содержанием в сплаве алюминия) линейный температурный подъем электросопротивления сменяется снижением, связанным с диффузионным распадом аустенита и выделением γ -фазы. При температуре (480 - 500) $^\circ\text{C}$ процессы распада, приводящие к уменьшению электросопротивления, во всех пяти сплавах завершаются, и новое стабильное фазовое состояние при охлаждении проявляет практически линейный температурный спад электросопротивления. В результате термоцикла $20^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ электросопротивление всех пяти сплавов снижается ~ на 25%, что объясняется переходом нестабильного (после быстрой закалки расплава) состояния в отожженное стабильное.

Наибольший интерес представляет температурная зависимость относительного электросопротивления исследуемых сплавов в области криогенных температур. На левой части кривых видны характерные для термоупругого МП петли температурного гистерезиса: МП $\text{B2} \rightarrow \text{L1}_0$

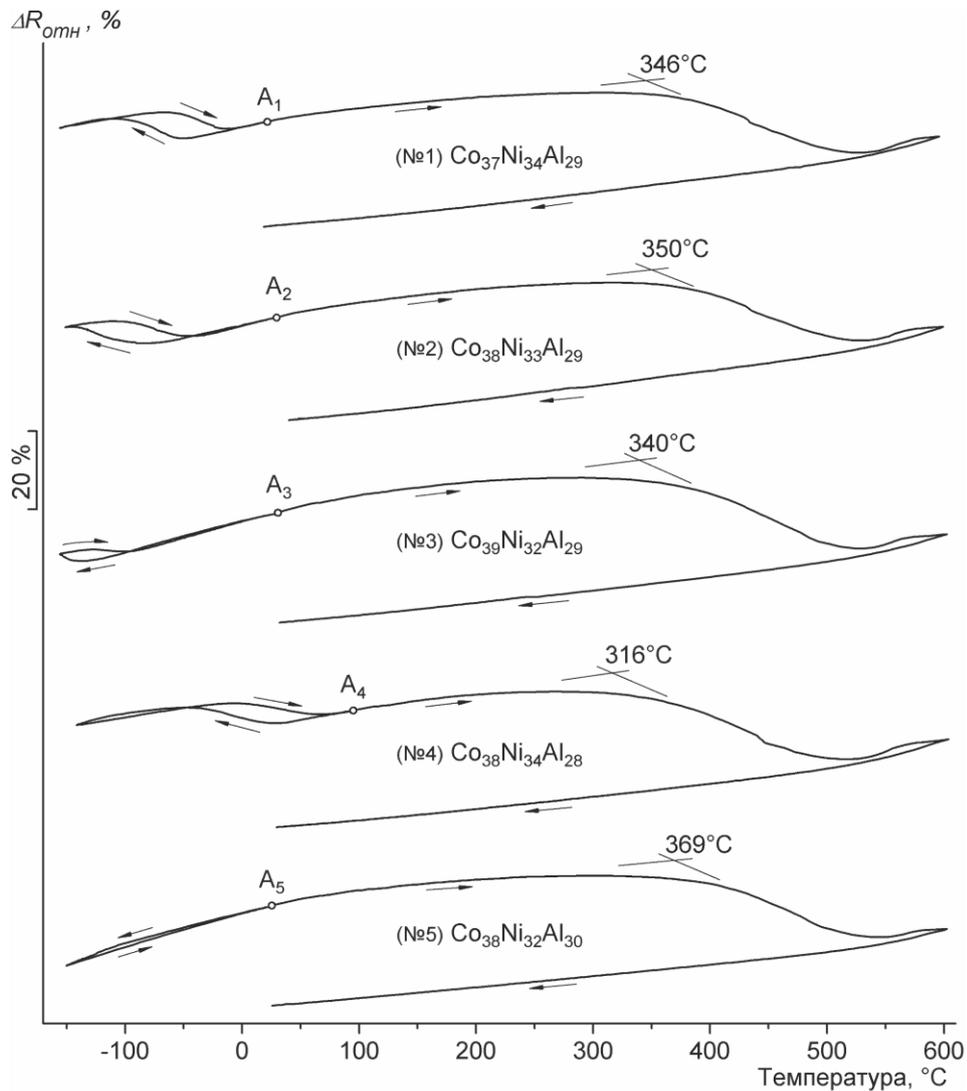


Рисунок 5.3. Температурная зависимость относительного электросопротивления быстро закристаллизованных сплавов Co-Ni-Al при линейном изменении температуры (°C): $+20 \rightarrow -150 \rightarrow +20 \rightarrow +600 \rightarrow +20$.

сопровождается резким повышением электросопротивления, а обратное превращение - снижением. С помощью анализа этих гистерезисных петель методом касательных определили все 4 характерные мартенситные точки: M_n , M_k – температуры начала и конца прямого $B2 \rightarrow L1_0$, A_n , A_k - температуры начала и конца обратного сдвигового $L1_0 \rightarrow B2$ превращения (табл. 5.2).

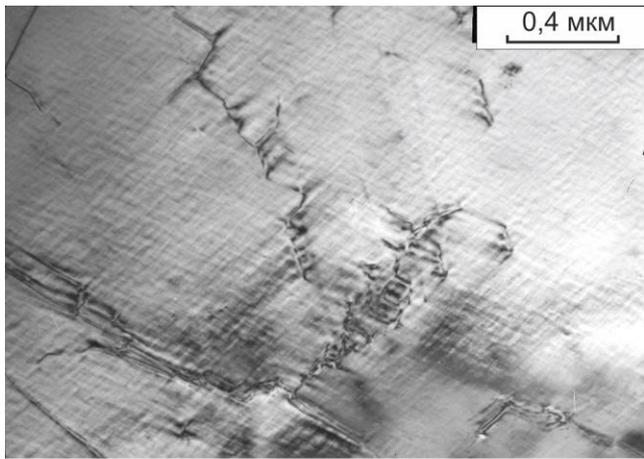
Оказалось, что при постоянном содержании алюминия (29 ат. %) повышение концентрации никеля за счет уменьшения содержания кобальта (сплавы $Co_{39}Ni_{32}Al_{29} \rightarrow Co_{38}Ni_{33}Al_{29} \rightarrow Co_{37}Ni_{34}Al_{29}$ (№3 \rightarrow №2 \rightarrow №1)) приводит к значительному сдвигу петли мартенситного гистерезиса вправо (30-60 град. на 1 ат.% никеля), но практически не влияет на температуру начала распада аустенита

($345 \pm 5^\circ\text{C}$). В то же время повышение концентрации никеля за счет снижения концентрации алюминия при постоянном содержании кобальта (сплавы $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30} \rightarrow \text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29} \rightarrow \text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№5→№2→№4)) влияет на температуры и МП, и диффузионного распада гораздо более сильно. Так, добавка 1 ат.% никеля (сплавы $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29} \rightarrow \text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№2→№4)) сдвигает начало МП вправо на 110°C , а начало диффузионного распада пересыщенного аустенита – влево на $(20-30)^\circ\text{C}$. Ширина интервалов МП (M_H-M_K и A_K-A_H) в сплавах № 1, 2, 4 варьирует от 45 до 75 градусов, а полная ширина гистерезиса МП (A_K-M_K) – от 90 до 110 град.

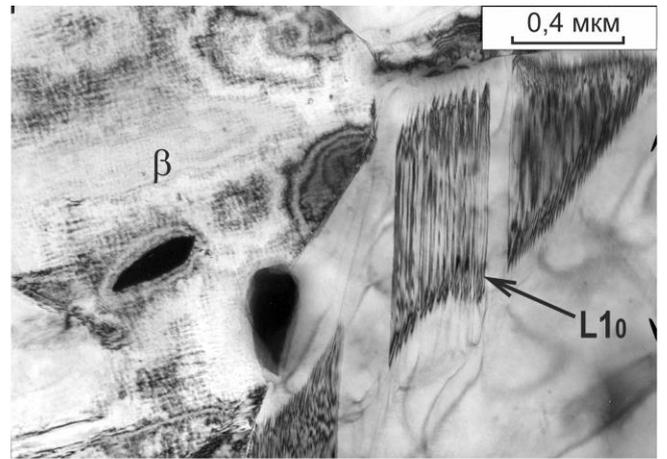
Таблица 5.2. Температуры мартенситных превращений (M_H , M_K , A_K , A_H) в МК сплавах Co-Ni-Al (№1-5) ($^\circ\text{C}$)

№	Состав, ат. % Co-Ni-Al	МК сплавы			
		M_H	M_K	A_H	A_K
1	37-34-29	-53	-104	-61	-15
2	38-33-29	-80	-142	-106	-46
3	39-32-29	-141	<-160	<-160	-95
4	38-34-28	31	-34	-6	70
5	38-32-30	-	-	-	-

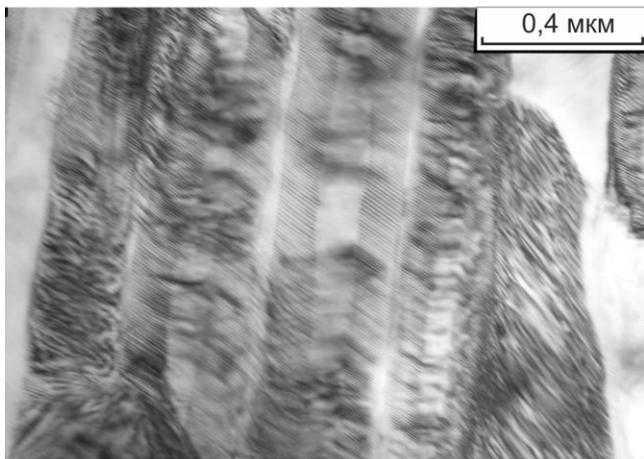
Интересны результаты электронно-микроскопических исследований *in situ* быстро закристаллизованных сплавов $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ (№ 1), $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$ (№2) и $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$ (№5), выполненных при охлаждении держателя образца жидким азотом в колонне микроскопа [117, 118]. Полученные результаты показаны на рис. 5.4. Так, если при комнатной температуре для сплава №1 характерен «твидовый» контраст (рис. 5.4а), то в процессе охлаждения начинают появляться области, в которых происходит прямое МП $B2 \rightarrow L1_0$ (рис. 5.4б), а по мере достижения минимальной температуры $L1_0$ мартенсит занимает практически 100% поля зрения (рис. 5.4в). Аналогичная ситуация наблюдается в сплаве №2 (рис. 5.4г-е). При таком глубоком охлаждении аустенит сохраняется только в обогащенном алюминием сплаве $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$ (№5).



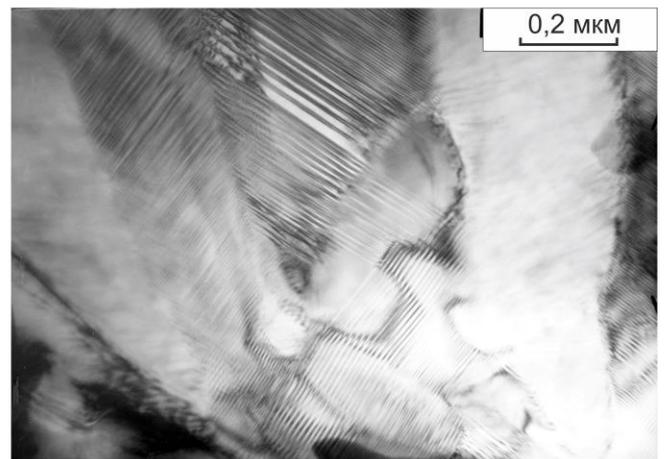
а



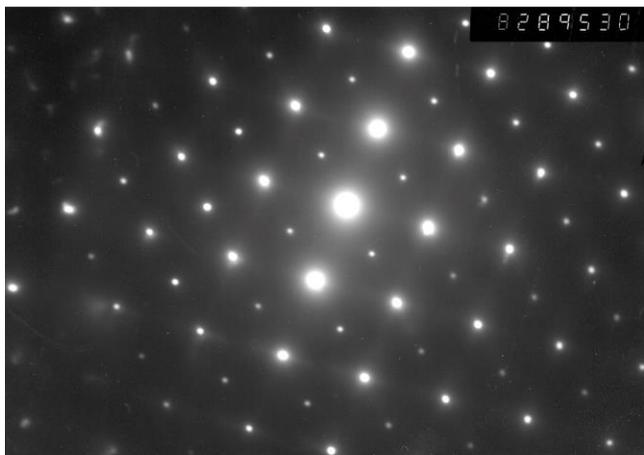
б



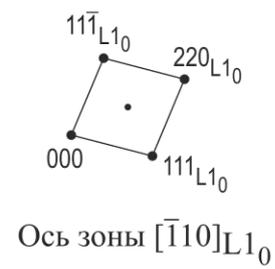
в



г



д



е

Рисунок 5.4. Образование мартенсита в сплавах $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ (№1) (а-в) и $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$ (№2) (г-е) при охлаждении в колонне микроскопа: а - до охлаждения; б - в процессе охлаждения; в-е - после максимального охлаждения; д, е - микродифракция и схема ее рашифровки .

В работе подробно исследована структура каждого из пяти сплавов после изотермических отжигов при температурах 200, 250, 300, 350, 450 и 550°C. Важно было определить, при какой температуре начинается необратимый распад аустенита, сопровождающийся потерей способности сплава к термоупругому МП. Как и ожидалось, метод измерения электросопротивления при исследовании процессов распада оказался более чувствителен, чем электронно-микроскопический [117, 118]. Последним начало этого распада надежно фиксируется лишь после отжига при 450°C, а сформировавшиеся ограниченные вторичные (образующиеся в процессе распада аустенита) γ -частицы хорошо видны в структуре после достаточно длительного отжига при более высокой температуре - 550°C. В то же время, судя по изменению электросопротивления при нагреве (см. рис. 5.3), процесс диффузионного распада пересыщенного аустенита (отклонение от линейного хода) начинается гораздо раньше – при 230-250°C.

На рис. 5.5а-в показана структура сплава $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$ (№2) после отжига 450°C, 2 часа, охлаждение в воде [117, 118]. В результате 2-х часового отжига четко фиксируется распад аустенита (рис. 5.5а), при съемке в режиме темного поля светятся дисперсные (диаметром 5-15 нм) сферические частицы γ -фазы (рис. 5.5б). Вдоль границ аустенитных зерен формируются классические зоны свободные от выделений (ЗСВ). Тесная кристаллографическая связь γ -частиц с решеткой матричной В2-аустенитной фазы проявляется в закономерном выстраивании γ -отражений в виде характерного рисунка на микроэлектронограмме и в соблюдении классического ориентационного соотношения между ОЦК и ГЦК решетками [120]: $(\bar{1}10)_{\text{В2}} \parallel (11\bar{1})_{\gamma_{1,2}}$ (рис. 5.5в).

После длительного отжига (90 ч) при 550°C в структуре сплава $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$ (№2) формируются сигарообразные частицы γ -фазы (рис. 5.5г, д), вытянутые вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{В2}}$. Вполне вероятно, что выделяющиеся частицы, обогащенные кобальтом, при комнатной температуре становятся двухфазными из-за развития внутри них МП $\gamma(\text{A1}) \rightarrow \epsilon(\text{A3})$ [121, 122].

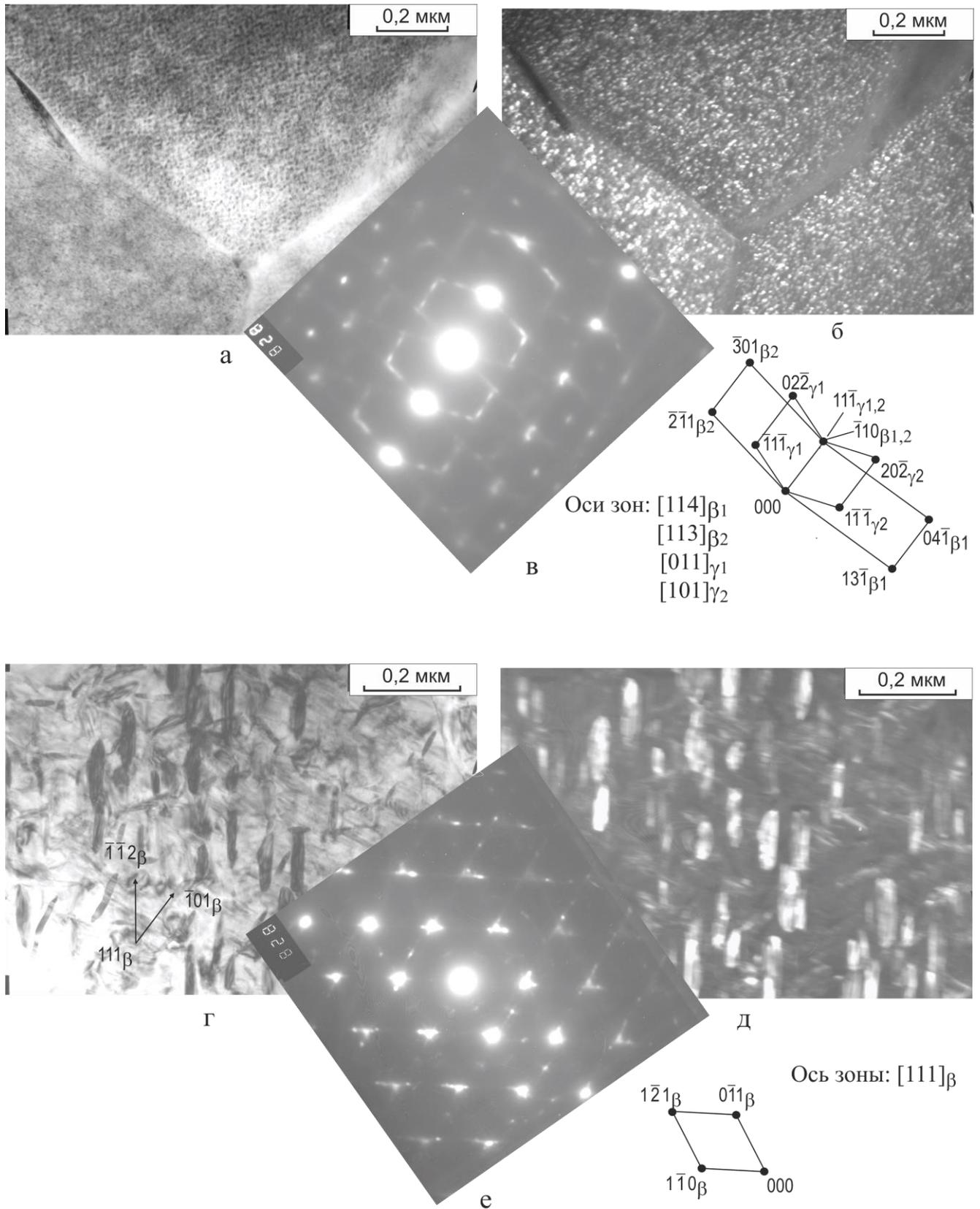


Рисунок 5.5. Распад аустенита в БЗР сплаве $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$ (№2) в результате отжига при 450°C , 2ч (а-в) и 550°C , 90ч (г-е): б - ТП в рефлексе $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$; д - ТП в рефлексе $(11\bar{1})_{\gamma}$.

Электронно-микроскопические исследования показали, что мартенсит в структуре сплава $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№4) сохраняется после трехчасового отжига при 250°C , но уже не виден после отжига при 350°C .

Присутствие большого количества кобальта в сплавах привело к тому, что после изотермических отжигов в структуре сплавов не было обнаружено присутствия сверхструктур типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) и A_2B (Ni_2Al) [117, 118], которые довольно легко образуются в мартенситных сплавах Ni-Al [89, 90, 97]. По-видимому, легирование большим количеством кобальта снижает стремление к такому упорядочению. На это прямо указывает и отсутствие подобных сверхструктур (Co_5Al_3 , Co_2Al , Co_3Al) в системе Co-Al [21].

Все исследованные сплавы при комнатной температуре являются ферромагнитными. На лабораторных магнитных весах, схема которых показана в главе 2, была определена температурная зависимость удельной намагниченности образцов всех 5-ти сплавов в температурном интервале $(20-220)^\circ\text{C}$ в постоянном магнитном поле напряженностью $0,5 \text{ кЭ}$ [117-119]. В отличие от данных японских исследователей [56, 77-79], которые измеряли такую зависимость в более широком интервале температур, вплоть до температуры кипения жидкого азота, нам удалось зафиксировать лишь ниспадающую часть кривой, отражающую уменьшение намагниченности B2-аустенита при нагреве или охлаждении. Результаты измерений намагниченности для сплавов $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ (№ 1) и $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№4) представлены на рис. 5.6.

Для сплавов №1-3 и №5 ход кривых одинаков, наблюдается практически полное совпадение кривых нагрева и охлаждения (в качестве примера кривые для сплава №1 показаны на рис. 5.6а), в то время как для сплава №4 при охлаждении в интервале $(70-20)^\circ\text{C}$ кривая идет заметно выше, чем при нагреве (рис.5.6б). Наблюдаемый в этом случае гистерезис может быть связан с вкладом обратного $\text{L1}_0 \rightarrow \text{B2}$ МП.

По температурному ходу кривых и по конкретным величинам намагниченности образцов при комнатной температуре (табл. 5.3) можно заметить, что наиболее сильное влияние на магнитные свойства оказывает

кобальт: увеличение содержания кобальта на 1 ат.% сопровождается увеличением удельной намагниченности при 20°C на $5,0 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, что хорошо видно из сравнения данных для сплавов №1 (37 ат.% Co), №2 (38 ат.% Co) и №3 (39 ат.% Co). Влияние содержания алюминия можно проследить при сравнении сплавов №4 (28 ат.% Al), №2 (29 ат.% Al) и №5 (30 ат.% Al): при увеличении концентрации алюминия на 1 ат.% удельная намагниченность при 20°C снижается тоже \sim на $5,0 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, но только после цикла $20^\circ\text{C} \rightarrow 220^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$. В исходном состоянии (после БЗР) такой закономерности нет.

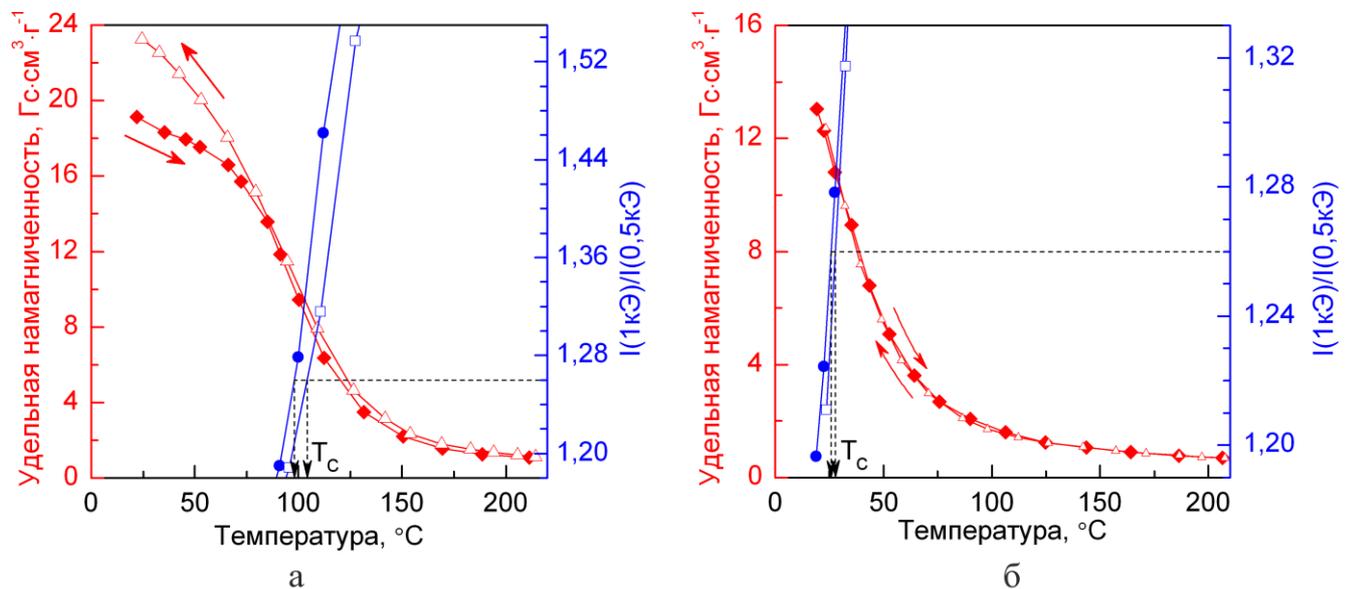


Рисунок 5.6. Температурная зависимость намагниченности $I(0,5\text{кЭ})$ и $I(1\text{кЭ})/I(0,5\text{кЭ})$ ленточных образцов из БЗР сплавов $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ (№1) (а) и $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№4) (б):
 —◆— $I(0,5\text{кЭ})$ нагрев; —△— $I(0,5\text{кЭ})$ охлаждение; —●— $I(1\text{кЭ})/I(0,5\text{кЭ})$ нагрев; —□— $I(1\text{кЭ})/I(0,5\text{кЭ})$ охлаждение.

Таблица 5.3. Удельная намагниченность при комнатной температуре и температура Кюри БЗР-сплавов Co-Ni-Al (№1-5)

№	Сплав	Намагниченность, $\text{Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$		T_c , °C	
		исх. сост.	после нагр.- охл.	исх. сост.	после нагр.- охл.
1	$\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$	13,0	13,0	27	27
2	$\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$	18,0	18,0	54	54
3	$\text{Co}_{39}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{29}$	23,0	24,0	75	75
4	$\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$	18,5	23,0	98	105
5	$\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$	14,5	14,5	40	45

Температуру Кюри определяли по традиционной методике (см. главу 2): по экспериментальным точкам строим температурную зависимость отношения намагниченности в поле 1 кЭ к намагниченности в поле 0,5 кЭ (интересующие нас участки этой зависимости показаны на рис. 5.6а, б) и определяли температуру, при которой $I(1\text{кЭ})/I(0,5\text{кЭ})$ была равна 1,26. Эта температура и принималась за температуру Кюри (T_c). Результаты, представленные в табл. 5.3, также указывают на сильную прямую зависимость значения T_c от содержания кобальта и обратную - от содержания алюминия или никеля [117, 119, 123]. Такая зависимость T_c от содержания Co и Al графически показана на рис. 5.7. На рис. 5.7а видно, что T_c растет почти равномерно на 20-27°C при увеличении содержания Co на 1 ат.% (Al=const). Напротив, увеличение содержания Al на 1 ат. % (Co=const) (см. рис.5.7б) понижает T_c , хотя не так равномерно. Обращает на себя внимание большое (в районе 100°C) значение T_c для сплава $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№4), содержащего L1₀-мартенсит.

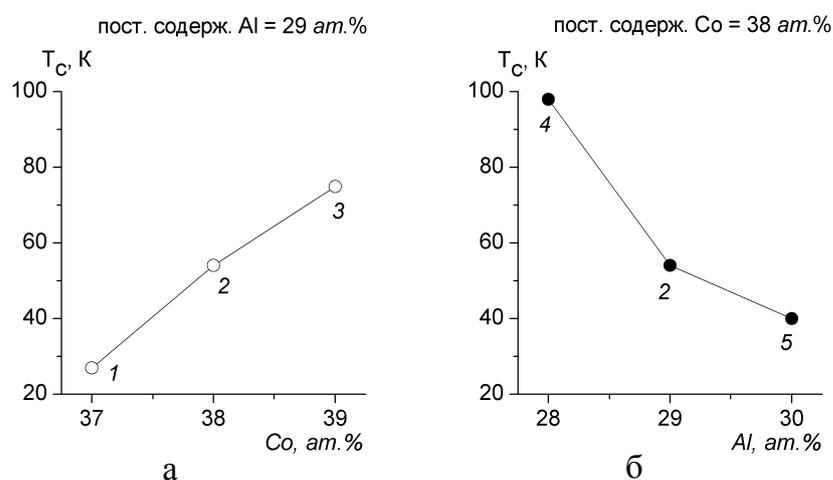


Рисунок 5.7 Экспериментальная зависимость температуры Кюри от количества Co и Al у Co-Ni-Al сплавов № 1, 2, 3, 4 и 5: а – сплавы № 1, 2 и 3; б – сплавы № 4, 2 и 5.

От интерметаллидов NiAl и CoAl исследованные сплавы наследуют достаточно высокую твердость. Так, в литом ПК состоянии микротвердость всех сплавов находится в пределах 4500-5500 МПа (см. табл.5.4) [117]. После отжига при 1200°C, 5 ч и закалки в воде микротвердость сплавов сохраняется на уровне (5000±100) МПа и определяется микротвердостью аустениной фазы, наличием

дисперсной γ -фазы. На рис. 5.1а и 5.1б видно, что γ -фаза в теле зерна действует как упрочнитель (дисперсионное твердение). После спиннингования расплава микротвердость сплавов снижается до 4600-4800 МПа возможно из-за заметной дефектности (микропористости) литой тонкой ленты, а также из-за уменьшения количества диспергированного аустенита. При отжигах 450°C (рис.5.5б) и 550°C (рис.5.5д) выделяющиеся дисперсные частицы γ -фазы в теле зерна упрочняют матрицу. Аналогичное упрочнение матрицы можно наблюдать при выделении дисперсных пластин высокотемпературной γ -фазы в сплавах Fe-32Ni [124]. Дефектность ленты пока не позволила оценить стандартные механические свойства исследованных сплавов в МЗ состоянии: ленточки рвутся по дефектному участку на стадии упругой деформации.

Таблица 5.4. Микротвердость исследованных сплавов после различной обработки

№	Сплав	Микротвердость, МПа		
		Литое ПК состояние	Закаленное ПК состояние	МК состояние (спиннингование расплава)
1	Co ₃₇ Ni ₃₄ Al ₂₉	5700	5100	5840
2	Co ₃₈ Ni ₃₃ Al ₂₉	5700	5100	4120
3	Co ₃₉ Ni ₃₂ Al ₂₉	4470	5100	4570
4	Co ₃₈ Ni ₃₄ Al ₂₈	4470	4900	4870
5	Co ₃₈ Ni ₃₂ Al ₃₀	5320	5050	4760

5.1.2 Исследование второй серии сплавов - Co₃₈Ni₃₄Al₂₈ (№ 4'), Co₃₇Ni₃₅Al₂₈ (№7), Co₃₈Ni₃₅Al₂₇ (№8), Co₃₇Ni₃₆Al₂₇ (№9) и Co₃₆Ni₃₆Al₂₈ (№10)

В первой серии сплавов Co-Ni-Al, не удалось получить в нужный состав, удовлетворяющий поставленным условиям. Тем не менее у сплава Co₃₈Ni₃₄Al₂₈ (№4) температуры M_H и A_K оказались выше $T_{комн}$, а T_c немного больше A_K . Определив [117-119] как влияет изменение состава по Al, Ni и Co на температуры M_H и T_c , была выплавлена новая (вторая) серия БЗР сплавов Co-Ni-Al с целью

получения высоких значений температур МП и T_c . Это сплавы $Co_{38}Ni_{34}Al_{28}$ (№ 4'), $Co_{37}Ni_{35}Al_{28}$ (№7), $Co_{38}Ni_{35}Al_{27}$ (№8), $Co_{37}Ni_{36}Al_{27}$ (№9) и $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$ (№10) (см. табл. 2.3)

В данной части работы исследована структура сплавов № 4', 7, 8, 9 и 10 в КЗ состоянии после отливки в медную изложницу, гомогенизирующего отжига ($1200^{\circ}C$, 5 ч) и закалки в воде. Оптическая металлография, обобщенные результаты которой помещены в табл. 5.5, показала, что в закалённом состоянии все сплавы Co-Ni-Al второй серии двухфазные [123]. Основная фаза – В2-аустенит, хорошо травящийся в реактиве Марбле. В сечении слитков всех сплавов видны крупные неравноосные (размером до 0,5x4 мм) аустенитные зерна, отороченные мелкими вытянутыми частицами γ -фазы. Такие же частицы встречаются и в теле аустенитного зерна. Количество γ -фазы невелико и не превышает 10%. В сплаве $Co_{37}Ni_{36}Al_{27}$ (№9) при оптическом увеличении в структуре наблюдаются мартенситные колонии. Таким образом, все 5 сплавов при $1200^{\circ}C$ на тройной диаграмме Co-Ni-Al попадают в двухфазную ($\beta+\gamma$)-область на границу с однофазной β -областью (см. рис.2.1).

Таблица 5.5. Результаты оптического анализа

№	Сплав	Закаленное состояние
4'	$Co_{38}Ni_{34}Al_{28}$	двухфазная ($\beta+\gamma$)-крупнозёрненная структура (γ -частицы – мелкие вытянутые глобулы по границам и в теле β -зерна)
7	$Co_{37}Ni_{35}Al_{28}$	то же
8	$Co_{38}Ni_{35}Al_{27}$	то же
9	$Co_{37}Ni_{36}Al_{27}$	то же
10	$Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$	то же

На нетравленных металлографических шлифах образцов закаленных сплавов была измерена микротвердость при нагрузке 0,5Н. Результаты замеров помещены в табл. 5.6. После отжига при $1200^{\circ}C$, 5 ч и закалки в воде, микротвердость сплавов находится на уровне (5300 ± 300) МПа и определяется твердостью В2-аустенита, содержащего дисперсную γ -фазу. При сравнении полученных

результатов с более ранними измерениями на первой серии Co-Ni-Al сплавов (см. табл. 5.4), видно, что у второй серии сплавов наблюдается небольшое увеличение микротвёрдости (на 200–500 МПа).

Таблица 5.6. Микротвердость исследованных сплавов после термообработки

№	Сплав (закаленное КЗ состояние)	Микротвердость, МПа
6	$\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$	5320
7	$\text{Co}_{37}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{28}$	5700
8	$\text{Co}_{38}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{27}$	5320
9	$\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$	5450
10	$\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$	5190

Электронномикроскопические исследования сплавов в закаленном состоянии показали, что структура зерен в сплавах $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$ (№ 4'), $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{28}$ (№7) и $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{27}$ (№8) состоит из $L1_0$ -мартенсита и непревращенного аустенита с характерным твидовым контрастом. И только в сплавах $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ (№9) и $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ (№10) при комнатной температуре в структуре в поле зрения микроскопа наблюдается наибольшее количество $L1_0$ -мартенсита, что говорит о сильном пересыщении матрицы по Ni.

После спиннингования расплава на стальной барабан средний размер зерна значительно уменьшился и составил 1-4 мкм (рис. 5.8а). Количество γ -фазы резко уменьшилось, так иногда можно увидеть небольшие прослойки γ -фазы на границе зерен в сплаве $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ (№9) (рис. 5.8а). Большая часть γ -фазы “растворилась”, а значит произошло сильное пересыщение матрицы по Co и Ni, что в свою очередь отразилось на структуре. Во всех пяти сплавах (№ 4', 7, 8, 9 и 10) увеличилось количество мартенсита, хотя и встречаются участки с твидовым контрастом. Наиболее заметно увеличение объемной доли $L1_0$ -мартенсита в сплавах № 9 и 10 (см. рис. 5.8).

Для ленточного образца БЗР сплава $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ (№10) было выполнено рентгеноструктурное исследование [125]. Использован сплав в БЗР состоянии без термообработки. Ленточные образцы приклеивали на кварцевую подложку резиновым клеем. На рисунке 5.9 представлена рентгенограмма БЗР сплава

$\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$. На рентгенограмме присутствуют линии от $L1_0$ мартенсита, аустенита с упорядоченной ОЦК решеткой B2 и γ -фазы с решеткой ГЦК на основе твердого раствора (Co, Ni). С помощью программы FullProf по методу Ритфелда были определены параметры решеток фаз $L1_0$ и B2 (см. табл. 5.7.). Судя по количеству и интенсивности линий γ -фазы, ее количество очень мало.

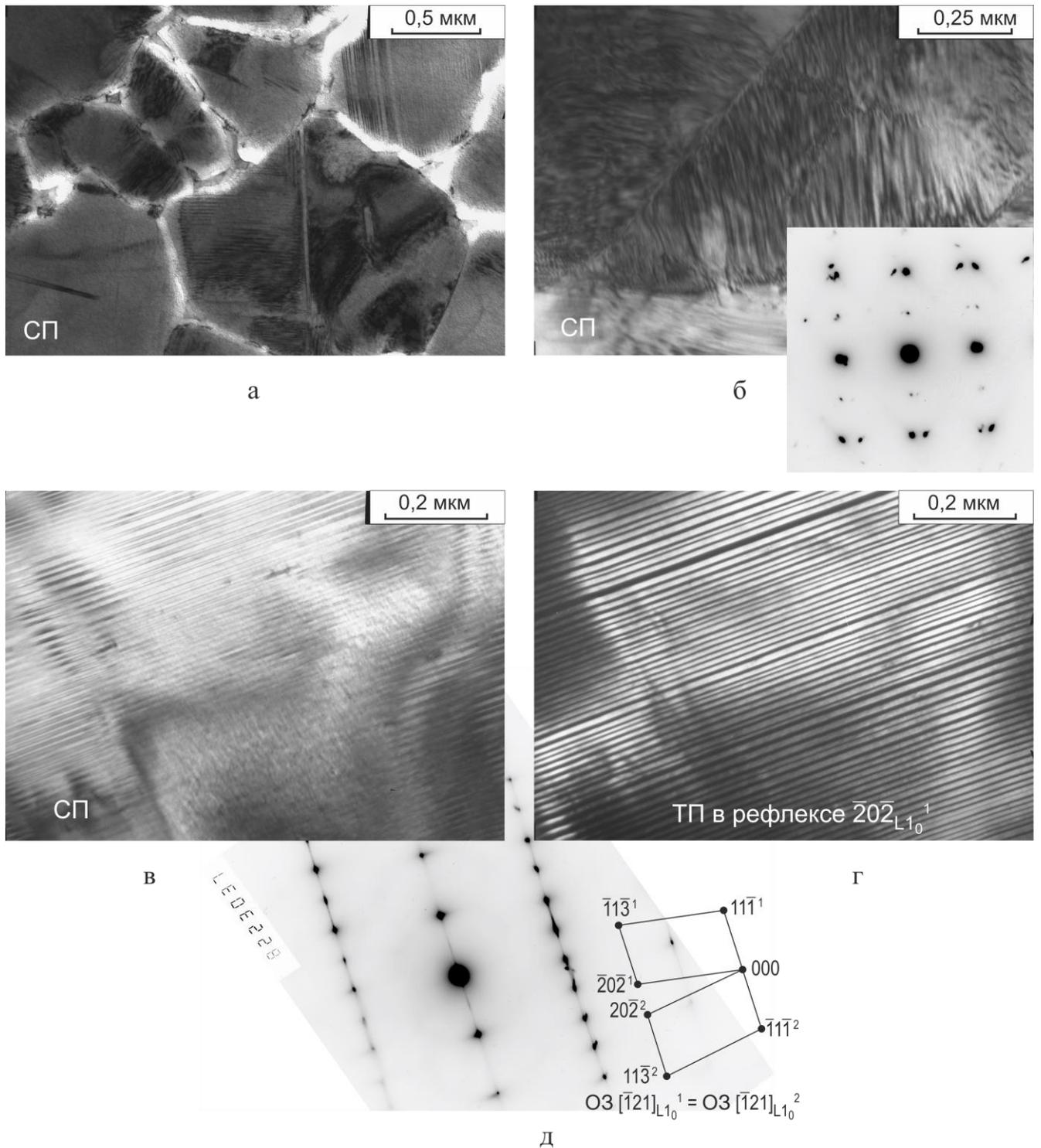


Рисунок 5.8. Структура сплавов $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ (№9) (а, б) и $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{28}$ (№10) (в-д) в исходном состоянии после БЗР.

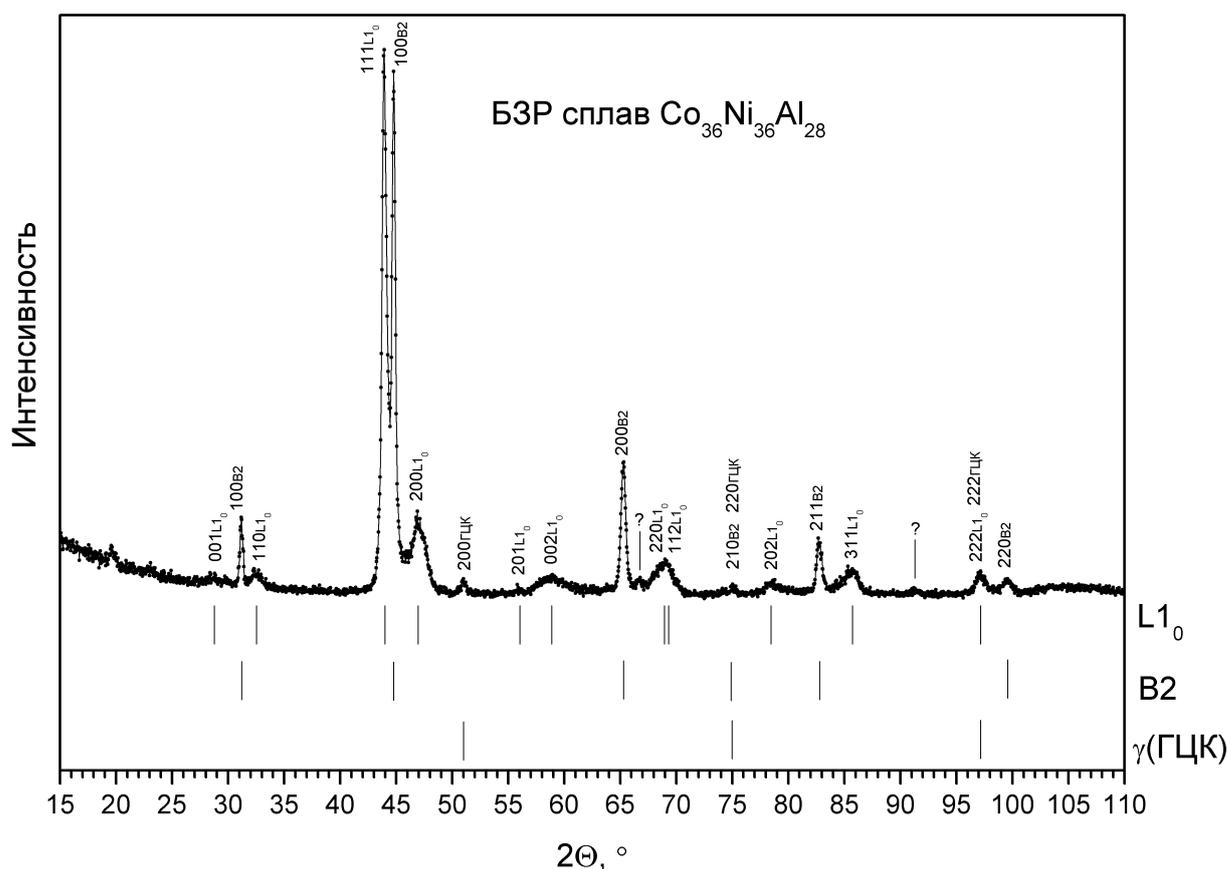


Рисунок 5.9. Рентгенограмма БЗР сплава $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ в исходном состоянии.

Таблица 5.7. Рассчитанные значения параметров решётки по данным рентгеноструктурного исследования

Сплав	Способ приготов. + т/о	Мартенсит $L1_0$, параметр решетки			Фаза $B2$, параметр решетки
		a, Å	c, Å	c/a	a, Å
$\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$	БЗР	3,8451	3,1232	0,8122	2,8473

Для второй серии сплавов Co-Ni-Al были проведены резистометрические исследование в закаленном и БЗР состоянии [123]. Результаты измерений показаны на рис. 5.10 и в табл. 5.8. Это позволило, как и для первой серии сплавов Co-Ni-Al, определить влияние состава на температурный интервал МП. В табл. 5.8 результаты резистометрических исследований представлены по группам сплавов: при постоянном содержании Al и уменьшении Ni, для всех исследованных сплавов Co-Ni-Al.

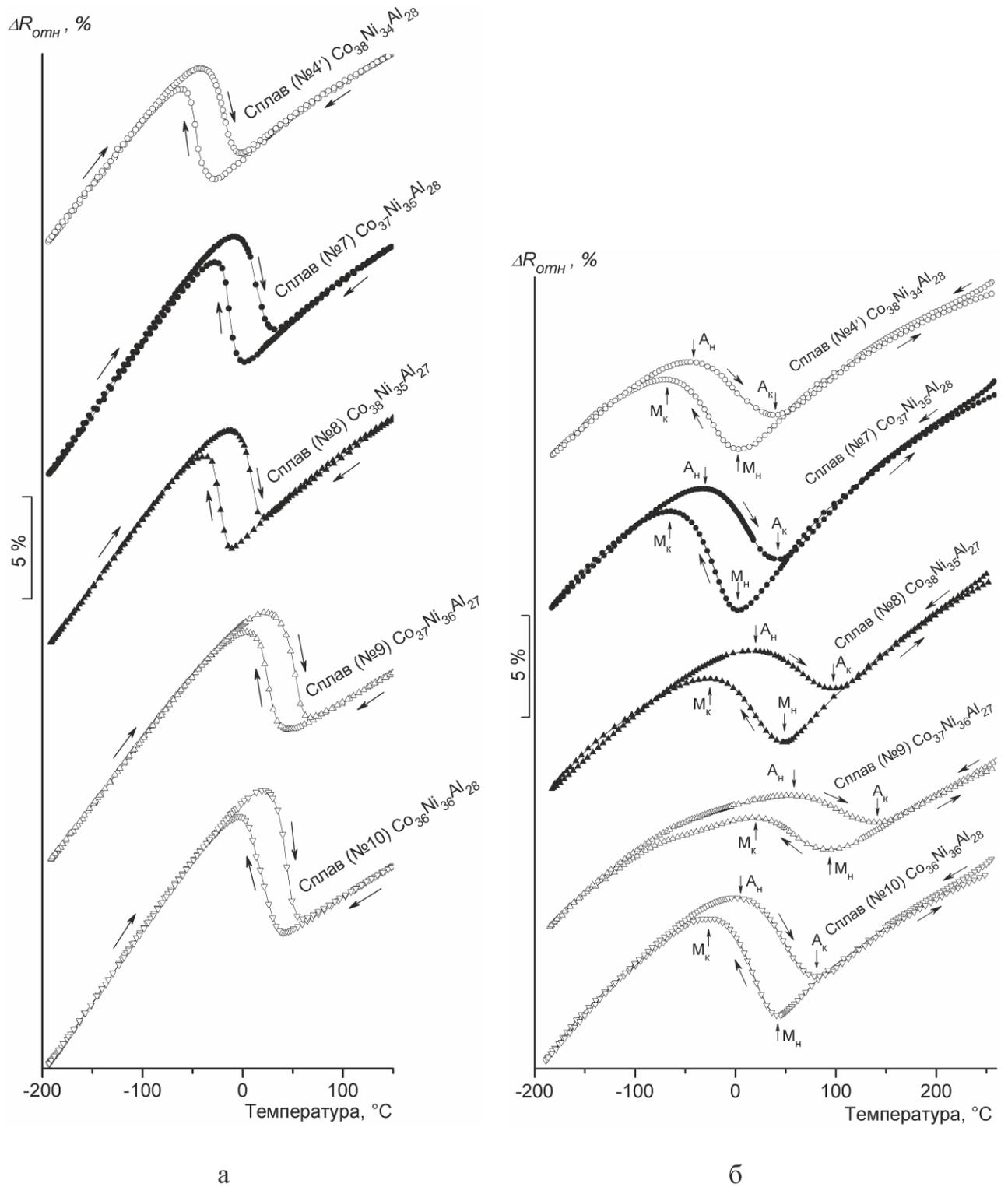


Рисунок 5.10. Температурная зависимость относительного электросопротивления сплавов Co-Ni-Al отожженных при 1200°C , 5 ч., закалка в воде (а) и БЗР ленточек (б) при линейном изменении температуры.

Таблица 5.8. Температуры мартенситного превращения в сплавах Co-Ni-Al (°C)

№	Состав, ат. % Co-Ni-Al	КЗ состояние				МЗ состояние					
		M _H	M _K	A _H	A _K	M _H	M _K	A _H	A _K	T _c , °C	
										исх. сост.	после нагр.-охл.
9	37-36-27	37	9	32	62	92	36	59	141	*	*
8	38-35-27	-15	-34	-7	17	45	-22	9	99	112	118
10	36-36-28	35	-1	27	54	38	-15	5	74	67	62
7	37-35-28	-5	-23	-4	26	1	-55	-31	39	83	90
4'	38-34-28	-35	-59	-37	-8	2	-65	-51	36	-	-
4	38-34-28	>20	-	-	-	31	-34	-6	70	98	105
1	37-34-29	-	-	-	-	-53	-104	-61	-15	27	27
2	38-33-29	-	-	-	-	-80	-142	-106	-46	54	54
3	39-32-29	-	-	-	-	-141	**	**	-100	75	75
5	38-32-30	-	-	-	-	**	**	**	**	40	45

* не удалось точно определить;

** при охлаждении до -160°C значение не зафиксировано;

- измерение не проводилось.

Какие существенные различия можно отметить из этих данных. Перевод сплавов из КЗ состояния в МЗ состояние повышает температуры МП превращения. Самый большой рост происходит в сплавах, содержащих 27 ат.% Al (сплавы Co₃₇Ni₃₆Al₂₇ (№ 9) и Co₃₈Ni₃₅Al₂₇ (№ 8)) до 80°C одновременно с ростом температур гистерезисной петли. В сплавах с 28 ат. % Al (№ 10, 7, 4') выросли температуры M_H и A_K на 6-40°C, зато понизились M_K и A_H на 6-30°C. Наблюдается корреляция зависимости температуры от хим. состава сплава, при постоянном Al и увеличении количества Ni температуры МП увеличиваются, а при постоянном Ni и уменьшении Al температуры МП возрастают. Подобная зависимость температур МП от состава, была определена в первой серии сплавов Co-Ni-Al (№ 1, 2, 3, 4 и 5) (см. пункт 5.1). Для первой серии сплавов Co-Ni-Al (№ 1, 2, 3, 4 и 5) в КЗ состоянии резистометрическое исследование не проводилось.

Как видно из табл. 5.8 значения температур МП для сплавов № 4 и 4' одинакового хим. состава (Co₃₈Ni₃₄Al₂₈) несколько отличаются, что, по-видимому, является результатом небольшого изменения состава после выплавки в процессе спиннингования расплава.

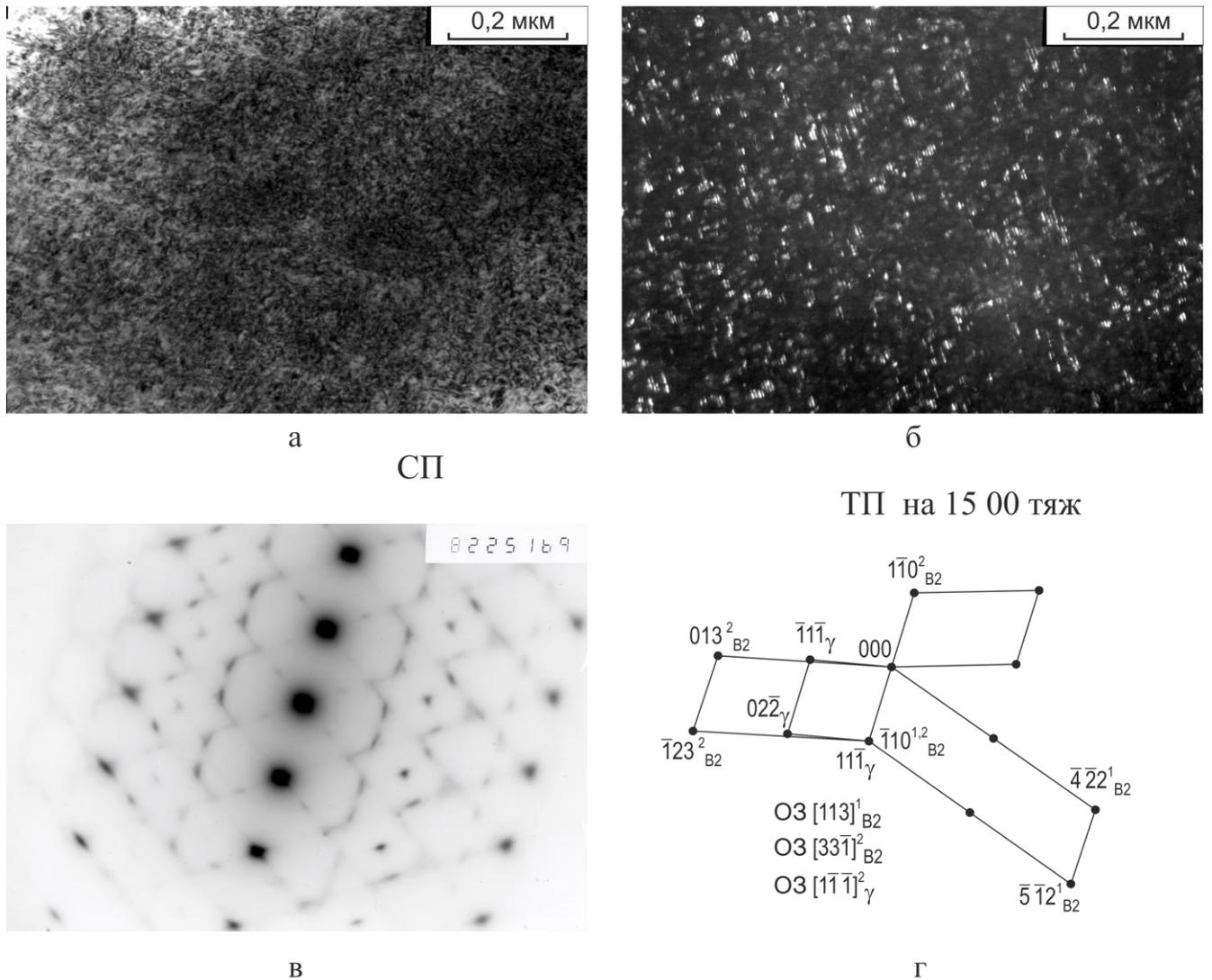


Рисунок 5.11. Распад аустенита в БЗР сплаве $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ (№9) в результате отжига при 450°C , 3ч, охл. в воде.

Были сделаны изотермические отжики БЗР ленточек. Как и у первой серии сплавов, электронная микроскопия фиксирует распад аустенита только после отжига 450°C . Пример такого распада для сплава $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ (№9) показан на рис. 5.11. В результате трех часового отжига при 450°C (охл. в воду) произошел распад аустенитной фазы с выделением частиц γ -фазы пластинчатой формы. Многочисленные отжики при температурах 200, 250, 350, 450 и 550°C не выявили образование сверхструктур типа A_5B_3 и A_2B .

Сплавы № 4', 7, 8, 9 и 10, как и сплавы № 1, 2, 3, 4 и 5, являются ферромагнитными при комнатной температуре.

Для БЗР сплавов № 7, 8, 9 и 10 была измерена температурная зависимость удельной намагниченности в температурном интервале (20-220)°С в постоянном магнитном поле напряженностью 0,5 кЭ (рис.5.12).

У всех четырех сплавов кривые нагрева и охлаждения в температурном интервале МП расходятся. Причиной расхождения, по-видимому, является разная величина удельной намагниченности мартенсита и аустенита.

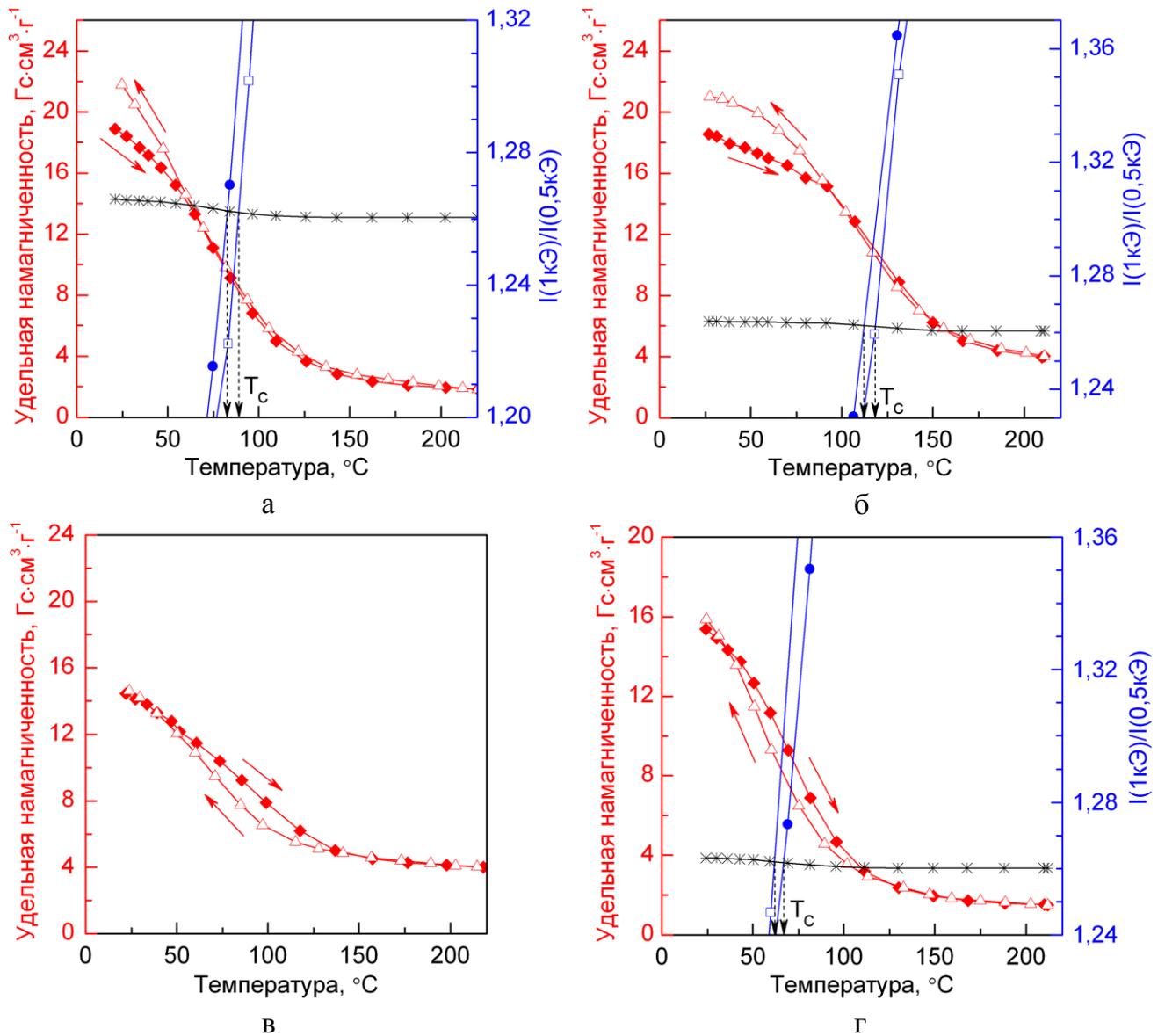


Рисунок 5.12. Температурная зависимость намагниченности $I(0,5\text{кЭ})$ и $I(1\text{кЭ})/I(0,5\text{кЭ})$ БЗР образцов из сплавов $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{28}$ (№7) (а), $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{27}$ (№8) (б), $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ (№9) (в) и $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ (№10) (г):

—◆— $I(0,5\text{кЭ})$ нагрев; —△— $I(0,5\text{кЭ})$ охлаждение; —●— $I(1\text{кЭ})/I(0,5\text{кЭ})$ нагрев; —□— $I(1\text{кЭ})/I(0,5\text{кЭ})$ охлаждение.

Для сплавов $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{28}$ (№7) и $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{27}$ (№8) кривые намагниченности имеют одинаковый вид (рис.5.12а, б). В интервале от 220 до 90°С ход кривых нагрева и охлаждения полностью совпадает, а при охлаждении в интервале от 20 до 90°С кривая охлаждения идет выше кривой нагрева. У сплавов $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ (№9) и $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ (№10) кривая намагниченности имеет немного другую форму (рис.5.12в, г), на ней появляется полная гистерезисная петля, в сплаве № 9 в интервале температур (30-140)°С, а в сплаве № 10 в районе (40-110)°С. Обращает на себя внимание, что кривая нагрева у сплавов № 9 и 10 в гистерезисной петле идет выше кривой охлаждения, тогда как в сплавах № 4, 7 и 8 наоборот, ниже.

Температуру Кюри удалось определить только у сплавов № 7, 8 и 10 (см. рис.5.12), результаты показаны в табл. 5.8. Корреляция температуры Кюри с составом сплава, полученная в главе 5.1.1 у сплавов №1-5 полностью совпадает и для сплавов № 7, 8 и 10. Увеличение содержания Со (при Al=const) ведет к возрастанию T_c , а увеличение Al (при Со=const) наоборот понижает T_c .

В сплаве $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ (№9) по-видимому велико влияние второй ферромагнитной γ -фазы, и используемый метод определения T_c дает большую ошибку измерения. Однако, зная, как влияет количество Со и Ni в сплавах Со-Ni-Al на T_c , можно допустить, что у сплава $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ (№9) $T_c \sim 85-95^\circ\text{C}$.

Таким образом, сплавы $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{27}$ (№8), $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ (№9) и $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ (№10) удовлетворяют поставленной задаче поиска состава сплавов, у которых температуры МП выше 0°С, а температура Кюри T_c больше температуры начала обратного МП.

5.2 Проверка наличия ЭПФ у БЗР сплава $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$

Ленточный образец БЗР сплава в $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ был использован для определения ЭПФ. Предварительно образец был подвергнут нагреву до 230°С в масле, затем охлаждению в масле до $T_{\text{комн}}$ (• - точка на рис.5.13.). В исходном

состоянии до деформации ленточка имела форму изогнутой пластины (см. рис.5.14а). Ленточка длиной ~ 30 мм была изогнута в спираль вокруг металлического стержня диаметром 1,65 мм.

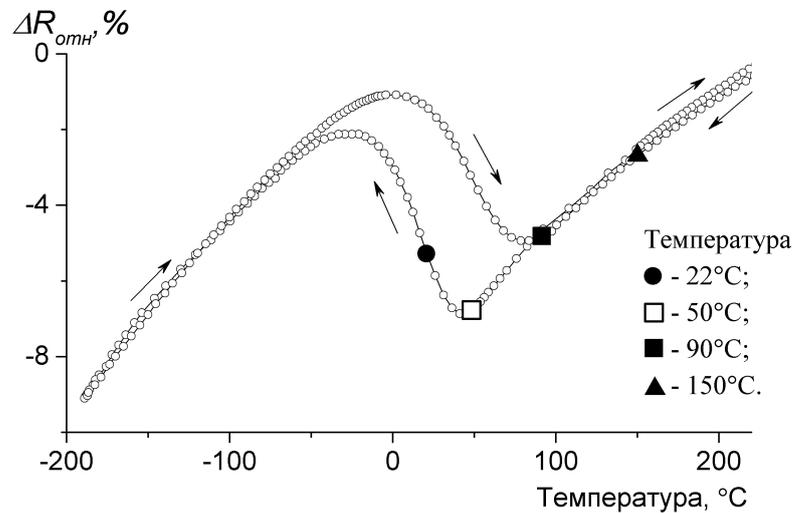


Рисунок 5.13. Ход кривой электросопротивления БЗР $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$.

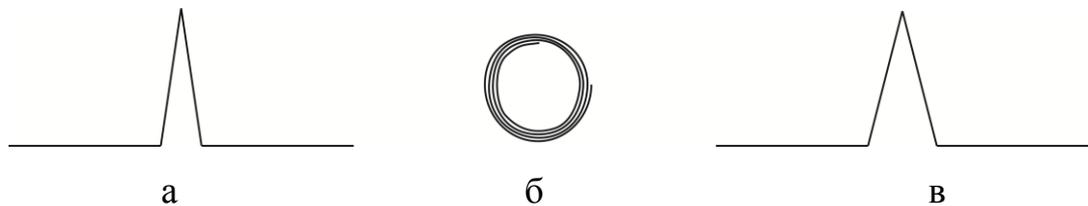


Рисунок 5.14. Внешний вид БЗР ленты сплава $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$: а – исходном состоянии; б - деформация изгибом; в - после нагрева.

После снятия нагрузки ленточка сохранила форму спирали (рис.5.14б). Диаметр спирали составил $\sim (3,0-3,5)$ мм, что соответствует деформации (1-1,2) %. После чего, образец был помещен в масло разогретое до 140°C . Во время нагрева ленточный образец восстановил свою форму почти до первоначального состояния (рис.5.14в). Однако углы стали менее острыми (рис.5.14в), что может говорить о не 100% восстановлении формы. Повторный изгиб ленточки в спираль и дальнейший нагрев в масле не повлиял существенно на первоначальную форму: она оставалась прежней (рис.5.14в). После восстановления формы, при нагреве ленточка оставалась в масле. Далее образец охладили в масле до температуры

50°C. При данной температуре, образец был изогнут в масле с помощью двух пинцетов (□-точка на рис.5.13.) в двух местах на прямолинейных участках на угол 90° град. При этом образовался мартенсит деформации. Затем образец был нагрет в масле до температуры 135°C. Визуальное наблюдение показало, что при нагреве происходит восстановление формы после изгиба.

На втором ленточном образце был сделан изгиб при другой более высокой температуре. Образец сначала был нагрет до 240°C в масле, затем охлажден в масле до 90°C, что на 80°C выше M_n (■-точка на рис.5.13.). При температуре 90°C, образец был изогнут на угол 90°. При последующем нагреве до 240°C образец не восстановил первоначальную форму так как при деформации не произошло мартенситного превращения.

Дополнительно, еще один ленточный образец был нагрет до 150°C в масле, (▲ -точка на рис.5.13.). При этой температуре ленту изогнули на 90°град. После того как нагрузку убрали, угол изгиба ленты был около 135°град. Затем образец нагрели в масле 210°C. Угол ленты практически не изменился при этом. Далее лента была охлаждена на воздухе до $T_{комн.}=24°C$. Угол изгиба ленты изменился и составил 90°C. Лента вновь была помещена в масло разогретое до $T=210°C$. Угол изгиба ленты вернулся к 135°C.

Была проведена количественная оценка ЭФП в БЗР сплаве $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$. Три разных ленточных образца были изогнуты вокруг металлического стержня при комнатной температуре, а затем помещены в разогретое масло. Результаты измерений приведены в таблицах 5.9-5.10.

Таблица 5.9. Деформация БЗР сплава $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$

Толщина ленточки: $t=0,03$ мм; Диаметр оправки: $d=0,58$ мм Первоначальный угол изгиба: $\theta=180^\circ$. Изгиб ленты вокруг метал. стержня на 180° при $T_{комн.}$. Шершавой стороной во внутрь. Затем в разогретое масло $T=230^\circ C$. После охл. на воздухе.										
Образец	Угол изгиба, град			Деформация, %					Степень восст. формы, %	Обратн. запомин. формы, %
	α_1	α_2	α_3	$\epsilon_{полн}$	$\epsilon_{исход}$	$\epsilon_{остат}$	$\epsilon_{ЭПФ}$	$\epsilon_{возвр}$		
1	70	150	120	5,2	3,2	0,9	2,3	0,9	73	-27
2	15	120	60	5,2	4,7	1,7	3,0	1,7	64	-36

Таблица 5.10. Деформация БЗР сплава $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$

Толщина ленточки: $t=0,03$ мм; Диаметр оправки: $d=0,58$ мм Первоначальный угол изгиба: $\theta=180^\circ$. Изгиб ленты вокруг метал. стержня на 180° при $T_{\text{комн.}}$. Шершавой стороной во внутрь. Затем в разогретое масло $T=160^\circ\text{C}$. После охл. на воздухе.											
Образец	Угол изгиба, град			Деформация, %					Степень восст. формы, %	Обратн. запомин. формы, %	
	α_1	α_2	α_3	$\varepsilon_{\text{полн}}$	$\varepsilon_{\text{исход}}$	$\varepsilon_{\text{остат}}$	$\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$	$\varepsilon_{\text{возвр}}$			
3	45	170	120	5,2	3,9	0,3	3,6	1,4	93	-37	

Ленточные образцы № 1, 2 деформированы изгибом шершавой стороной во внутрь, а образец № 3 наоборот гладкой во внутрь. У всех трех образцов проявляется ЭПФ. Так ленточные образцы № 1, 2 изогнуты в одинаковых условия, однако между ними наблюдаются отличия. У первого обратимая деформация 2,3% у второго 3 %, степень восстановления формы 73% и 64%, соответственно. Эти различия связаны с условием приложения нагрузки. Изгиб проводился вручную вокруг металлического стержня, это не позволяет строго контролировать нагрузку.

Наибольший ЭПФ показал ленточный образец №3 изогнутый гладкой стороной во внутрь. Восстанавливаемая деформация при нагреве до 160°C составила 3,6%, а степень восстановления формы 93%. Однако при охлаждении до $T_{\text{комн}}$ наблюдается возвратная деформация 1,4%. Когда ленту нагрели на открытом огне, она практически выпрямилась (угол раскрытия равен 170°).

5.3 Изучение дилатации сплава $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ (№10) в магнитном поле

Для определения существования магнитоуправляемого эффекта памяти формы в исследуемых сплавах Co-Ni-Al был выбран наиболее подходящий сплав $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ (№ 10) состоящий преимущественно из мартенситной фазы. Дополнительно был исследован однофазный аустенитный сплав $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$ (№ 5), для оценки величины магнитострикции. Исследуемые образцы представляли собой БЗР ленточки, охлажденные в жидком азоте.

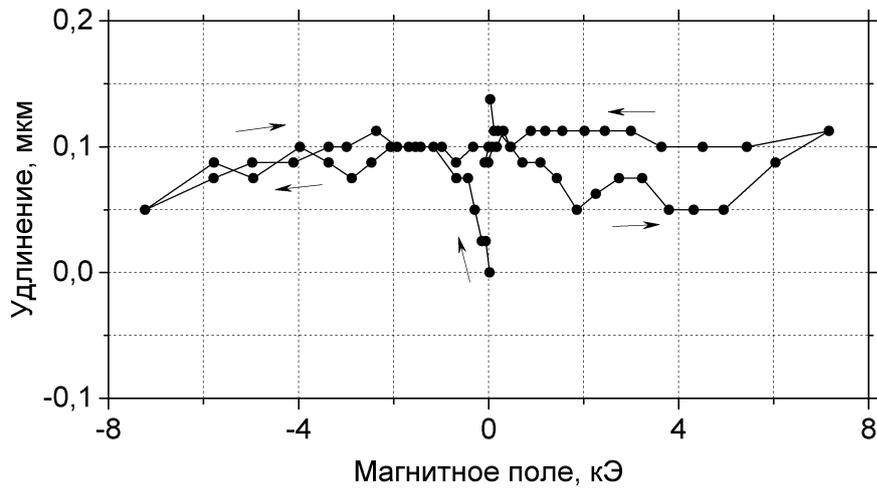


Рисунок 5.15. БЗР сплав $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$. Лента размером $0,025 \times 1,5 \times 33$ мм. Магнитное поле вдоль ленты.

Измерение дилатации под действием магнитного поля проводилось на специально сконструированной лабораторной установке (см. главу 2) [126]. Магнитное поле было параллельно длине ленточки. На рис. 5.15 показано изменение линейных размеров БЗР ленточки сплава $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ (№ 10) во внешнем магнитном поле H меняющегося в цикле $(0) \rightarrow (-7) \rightarrow (0) \rightarrow (+7)$ кЭ [126]. Стрелками указано изменение длины при изменении магнитного поля в цикле. Во время изменения магнитного поля от 0 до -7 кЭ наблюдалось максимальное увеличение длины образца на 0,1 мкм. После смены направления магнитного поля на противоположное, длина образца практически не меняется. Прирост длины в самом начале приложения магнитного поля, видимо связан с трением деталей установки, что сказывается при малых смещениях дилатометра. Влияние внутри установки частично удалось уменьшить с помощью приложения звуковых колебаний частотой 30 Гц, создаваемых небольшим динамиком, прикрепленным к дилатометру. В исследуемом образце наблюдаются колебание длины $\sim -0,05$ мкм или $-0,00015\%$ (или $\lambda = -1,5 \times 10^{-6}$), что на порядок меньше магнитострикции чистого Ni.

Для тройных сплавов Co-Ni-Al неизвестна величина магнитострикции. Поэтому для оценки ее величины был выбран однофазный аустенитный БЗР сплав $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$ (№ 5). На графике (рис. 5.16) показана дилатация ленточного образца БЗР сплава $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$ (№ 5) в магнитном поле [126]. При приложении

внешнего магнитного поля наблюдается сокращение длины образца. Длина ленточного образца в поле -7 кЭ уменьшилась на $0,15$ мкм. Во время уменьшения магнитного поля длина ленточки практически не меняется. И только в поле равном $-0,5$ кЭ происходит увеличение длины. Однако в нулевом поле длина образца не восстановилась до исходного состояния и стала меньше на $-0,0375$ мкм. После смены направления поля на противоположное, образец сократился до $-0,225$ мкм от первоначальной длины. Скачкообразное изменение размеров образца вероятно связано с трением кварцевого стержня внутри ячейки дилатометра. Трение частично удастся убрать с помощью приложения звуковых колебаний частотой 30 Гц. Если для расчета величины магнитострикции взять сокращение длины образца на $0,15$ мкм, тогда магнитострикция для аустенитного БЗР сплава $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$ (№ 5) будет равна $\lambda = -4,5 \times 10^{-6}$, что в 9 раз меньше чистого Ni.

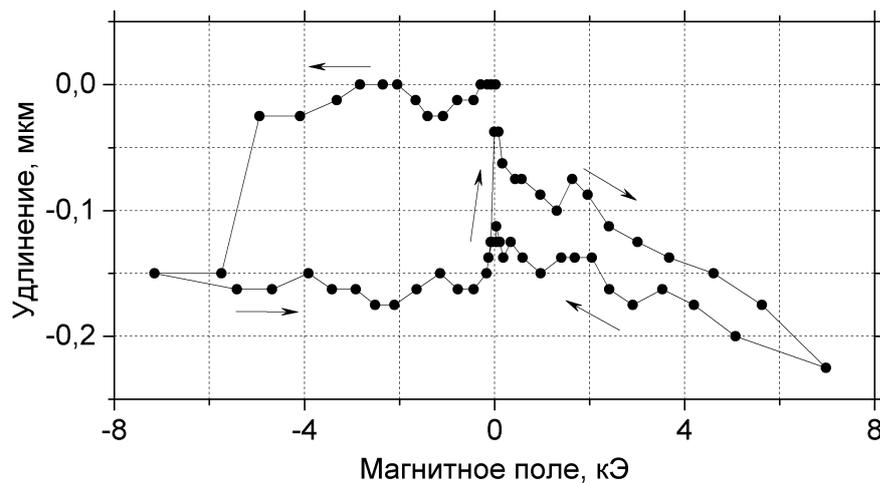


Рисунок 5.16. БЗР сплав $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{30}$. Лента размером $0,02 \times 1,0 \times 33$ мм. Магнитное поле вдоль ленты.

Дополнительно была измерена магнитострикция чистого никеля на проволочном образце длиной 35 мм в продольном магнитном поле на данной установке (рис.5.17). В магнитном поле $0,9$ кЭ, сокращение длины проволоки из чистого никеля составило $-1,4$ мкм. Дальнейшее увеличение магнитного поля до 9 кЭ не привело к изменению длины. Магнитострикция проволоки из чистого Ni в данном эксперименте равна $\lambda = -40 \times 10^{-6}$. Экспериментально определенная

величина магнитострикции для чистого Ni равна известным табличным данным [127]. Этот эксперимент показал, что на сконструированной Завалишиным В.А. установке для изучения дилатации в магнитном поле можно получить достоверные экспериментальные результаты.

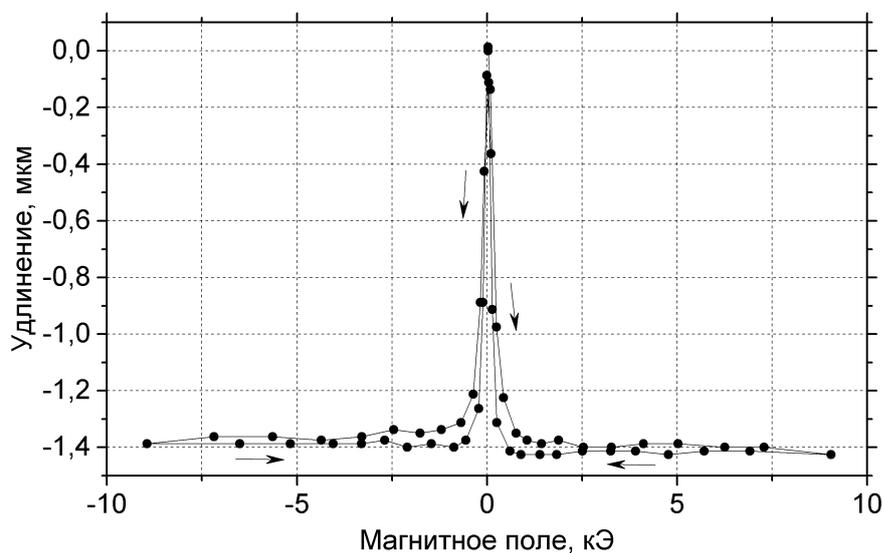


Рисунок 5.17. Проволока из чистого никеля диаметром $d = 0,15$ мм. Магнитное поле параллельно длине проволоки.

Таким образом можно заключить, что в мелкозернистом БЗР состоянии в ленточном образце из сплава $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ (№ 10) не удалось получить МУЭПФ.

Морито с соавторами [128] провел измерение магнитодеформации, вызванной передвойникованием мартенсита, на монокристалле сплава $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$. Было обнаружено, что обратимые магнитодеформации в этом сплаве равны $\sim 0,06\%$, что на два порядка меньше соответствующих значений в сплавах Ni_2MnGa и на один порядок больше величины магнитострикции чистого кобальта. Предполагается, что это связано с тем, что образец находился в моновариантном состоянии, и таким образом, наблюдалась только доля максимально достижимой магнитодеформации. Кристаллическая структура мартенсита в сплаве $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ ($L1_0$, $c/a=0,816$) также существенно отличается от кристаллической структуры мартенсита сплавов Ni_2MnGa , что может влиять на подвижность границ двойников мартенсита при намагничивании.

5.4 Заключение

1. Структура изученных сплавов $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$, $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$, $\text{Co}_{39}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{29}$, $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{28}$, $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{28}$, $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{27}$, $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ и $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$ представляет аустенит, упорядоченный по типу B2, который испытывает термоупругое МП $\text{B2} \leftrightarrow \text{L1}_0$.
2. Получена зависимость температур МП и T_c от состава БЗР сплавов Co-Ni-Al. Увеличение содержания никеля ведет к повышению температур как прямого, так обратного МП, и наоборот. Кобальт снижает температуры МП и повышает температуру T_c . Алюминий и никель уменьшают значение T_c .
3. Экспериментально найдены составы ферромагнитных БЗР сплавов ($\text{Co}_{38}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{27}$, $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ и $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$), испытывающих термоупругое МП при температуре $T \geq 0^\circ\text{C}$.
4. Магнитоуправляемая деформация Co-Ni-Al сплавов в поликристаллическом ферромагнитном мартенситном состоянии не превышает величину магнестрикционных изменений в близких по составу сплавах.

Результаты главы 5 опубликованы в статьях [117, 118, 119] и были представлены на конференциях [123, 125].

Основные выводы

1. Выявлены особенности прямого и обратного мартенситных превращений с образованием мартенситных фаз $L1_0$ и $14M$ в мелкозернистых БЗР сплавах Ni-Al и Ni-Al-X (X= Co, Si, Cr) после различных термических обработок. В сплавах с температурой начала обратного мартенситного превращения выше 210°C при небольших скоростях нагрева (от 1 до $100^\circ\text{C}/\text{мин}$) наблюдается распад мартенсита $L1_0$ с образованием фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3). Это приводит к повышению температурного интервала обратного мартенситного превращения и увеличивает гистерезис мартенситных превращений. Кобальт повышает устойчивость к диффузионно-контролируемому распаду как мартенсита, так и аустенита с образованием фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3), а также вызывает полное подавление распада аустенита с образованием фазы типа A_2B (Ni_2Al).

2. Построены диаграммы начала распада БЗР сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, что позволило найти температурно-временные интервалы образования фаз типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) и A_2B (Ni_2Al) и определить влияние этого распада на обратимость и критические температуры термоупругого мартенситного превращения. Полученные диаграммы распада позволяют выбрать режимы термической обработки для создания БЗР сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы.

3. Предложены и экспериментально обоснованы принципы создания перспективных мелкозернистых БЗР сплавов системы Ni-Al с удовлетворительной пластичностью $\sim(2-4)\%$ и высокотемпературным эффектом памяти формы $\sim(2-2,8)\%$: легирование кобальтом, повышающим термическую стабильность мартенсита и аустенита; ускоренный нагрев мартенсита в аустенитную область для предотвращения распада мартенсита; предварительное старение аустенита, способствующее сохранению малого гистерезиса мартенситных превращений ($30-70^\circ\text{C}$).

4. Экспериментально найдены составы ферромагнитных БЗР сплавов ($\text{Co}_{38}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{27}$, $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{27}$ и $\text{Co}_{36}\text{Ni}_{36}\text{Al}_{28}$) с температурой начала обратного мартенситного превращения (A_H) выше 0°C и имеющих температуру Кюри выше температуры A_H . Установлена зависимость температур мартенситного превращения и температуры Кюри от состава БЗР сплавов Co-Ni-Al. Показано, что изменение размеров ферромагнитных образцов в магнитном поле мало и сопоставимо с величиной магнитострикции.

Список сокращений и условных обозначений

% – проценты;

°С – градусов Цельсия;

Å – ангстрем;

τ – время;

$\Delta R_{\text{отн}} = [(R_t - R_0)/R_0] \times 100, \%$ - относительное электросопротивление;

$\Delta R_{\text{отн}}^{\text{начало}}$ – относительное электросопротивление образца в момент окончания прогрева до температуры отжига;

$\Delta R_{\text{отн}}^{\text{конец}}$ – относительное электросопротивление образца при температуре отжига в момент его окончания;

$\Delta R_{\text{отн}}^{\text{конец}} - \Delta R_{\text{отн}}^{\text{начало}}$ – величину, характеризующую степень распада твердого раствора за 5 часов отжига;

$\Delta R_{\text{конец}} = [(R_{\text{конец}} - R_0)/R_0] \times 100, \%$ – изменение относительного электросопротивления образца после нагрева/охлаждения, по отношению к исходному;

A_n – температура начала обратного мартенситного превращения;

A_k – температура начала обратного мартенситного превращения;

ат. – атомных;

БЗР – быстрозакристаллизованный из расплава;

г. – год;

град/сек – градусов в секунду;

ВТЭПФ – высокотемпературный эффект памяти формы;

вып. – выпуск;

К – градусов Кельвина;

кЭ – килоэрстед;

м – метров;

M_n – температура начала прямого мартенситного превращения;

M_k – температура начала прямого мартенситного превращения;

МП – мартенситное превращение;

мас. – массовых;

мин. – минута;

мкм – микрометров;

мм – миллиметров;

МУЭПФ – магнитоуправляемый эффект памяти формы;

м/с – метров в секунду;

нагр. – нагрев;

нагр./охл. – нагрев/охлаждение;

нм – нанометров;

охл. – охлаждение;

см. – смотри;

ступенч. – ступенчатое;

рис. – рисунок;

T – температура;

ТМП – термоупругое мартенситное превращение;

$T_{\text{кон.}}$ – комнатная температура;

T_c – температура Кюри;

ТХА – термопара хромель-алюмель;

т. к. – так как;

ч. – час;

шт. – штук;

ЭПФ – эффект памяти формы;

t – температура;

$R_{\text{конеч}}$ – конечное электросопротивление образца по окончании испытания (нагрева/охлаждении);

R_t – электросопротивление образца при температуре замера;

R_o – электросопротивление образца при комнатной температуре перед началом испытаний.

Приложение 1



Уральский федеральный университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт новых материалов
и технологий**

Министерство образования и науки Российской Федерации.
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ).
Институт новых материалов и технологий.

ул. Мира, 28, Екатеринбург, Россия, 620002,
тел./факс: +7 (343) 374-53-35, +7 (343) 375-44-39
e-mail: inmt@urfu.ru, urfu.ru

10.03.2017 № 24/00-24/862
На № _____ от _____

Акт внедрения

Научные и практические положения диссертационной работы Валиуллина Андрея Илдаровича, касающиеся таких важных и интересных разделов современного физического материаловедения как фазовые превращения, связанные с описанием процессов кристаллизации при ускоренном охлаждении, с реализацией эффекта памяти форм, используются в Институте новых материалов и технологий Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н.Ельцина в рамках теоретической подготовки аспирантов по специальностям 05.16.01.- «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» и 05.16.09 «Материаловедение (машиностроение)». Эти материалы нашли реализацию также при чтении лекционных курсов и проведении семинарских занятий для бакалавров и магистров по дисциплинам «Теория и технология термической и химико-термической обработки материалов», «Материаловедение», «Физические основы прочности и разрушения», «Наноматериалы и нанотехнологии», «Современные материалы и методы их получения» по направлениям подготовки 150100 - «Материаловедение и технология новых материалов» и 150400 – «Металлургия».

Директор Института новых материалов
и технологий



Шешуков
Шешуков О.Ю.

Благодарности

Настоящая работа была задумана и выполнялась под руководством д.т.н. Косицына Сергея Владимировича. Во время написания диссертации Сергея Владимировича не стало. Работа над диссертацией была закончена под руководством член-корреспондента РАН Сагарадзе Виктора Владимировича.

Автор выражает благодарность и признательность своему первому научному руководителю д.т.н. Косицыну Сергею Владимирову за руководство и содействие в работе над диссертацией.

Автор благодарит член-корреспондента РАН Сагарадзе Виктора Владимировича за то, что согласился помочь закончить работу, за научное руководство, помощь и поддержку в работе.

Автор искренне признателен за помощь в исследованиях и обсуждении результатов: сотрудникам лаборатории механических свойств ИФМ УрО РАН к.т.н. Катаевой Наталье Вадимовне, к.ф.-м.н. Завалишину Владимиру Александровичу, д.т.н. Косицыной Ирине Игоревне; сотрудникам ИФМ УрО РАН к.ф.-м.н. Попову Александру Гервасиевичу и к.ф.-м.н. Воронину Владимиру Ивановичу.

Список литературы

1. Гусева, Л. Н. О структуре сплавов никеля с алюминием в области β -фазы при высоких температурах / Л. Н. Гусева, Е. С. Макаров // Доклады академии наук СССР. – 1951. – Т.77. – № 4. – С. 615-616.
2. Ball, A. Observation of martensitic transformation in the compound NiAl / A. Ball // Met. Sci. Journ. – 1967. – Vol.1. – № 3. P. 47-48.
3. Rosen, S. The crystal structure of nickel-rich NiAl and martensitic NiAl / S. Rosen, J. A. Goebel // Trans. Met. Soc. AIME. – 1968. – V. 242. – P. 722-724.
4. Литвинов, В. С. Бездиффузионное превращение в Ni-Al сплавах с решеткой хлористого цезия / В. С. Литвинов, Л. П. Зеленин, Р. Ш. Шкляр // ФММ. – 1971. – Т. 31. – Вып. 1. – С. 138-142.
5. Enami, K. Memory effect in Ni-36,8 at. pct Al martensite / K. Enami, S. Nenno // Metallurgical Trans. – 1971. – V. 2. – P. 1487-1490.
6. Шкляр, Р. Ш. Высокотемпературное рентгеноструктурное исследование фазовых превращений в сплаве Ni-Al / Р. Ш. Шкляр, В. С. Литвинов, Е. Г. Панцырева // ФММ. – 1971. – Т. 32. – Вып. 1. – С. 181-194.
7. Au, Y. K. Thermoelastic behavior of the martensitic transformation in β' NiAl alloys/ Y.K. Au, C.M. Wayman // Scripta Metall. – 1972. – V. 6. – P. 1209-1214.
8. Фазовые превращения в сплавах никель-алюминий с решеткой хлористого цезия / А. А. Архангельская, И. Н. Богачев, В. С. Литвинов, Е. Г. Панцырева // ФММ. – 1972. – Т. 34. – Вып. 3. – С. 541-546.
9. Лесникова, Е. Г. Стабильность β -фазы в никель-алюминиевых сплавах и влияние на нее железа и кобальта / Е. Г. Лесникова, В. С. Литвинов, А. А. Архангельская // ФММ. – 1974. – Т. 38. – Вып. 3. – С.580-585.
10. Литвинов, В.С. Мартенситное превращение в сплавах Ni-Al с решеткой хлористого цезия / В.С. Литвинов, Е.Г. Панцырева, А.А. Архангельская – В кн.: Металлофизика, – вып. 54, Киев: Наукова думка. – 1974. – С.102-104.
11. Панцырева, Е. Г. Особенности распада мартенсита в Ni-Al сплавах / Е. Г. Панцырева, И. Н. Богачев, В. С. Литвинов // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 1975. – № 1. – С. 95-100.
12. Chakravorty, S. Thermoelastic martensitic-transformation in β' Ni-Al alloys. 1. Crystallography and Morphology / S. Chakravorty and C. M. Wayman // Metall. Trans. A. – 1976. – V. 7. – P. 555-568.
13. Chakravorty, S. Thermoelastic martensitic-transformation in β' Ni-Al alloys. II. Electron microscopy / S. Chakravorty and C. M. Wayman // Metall. Trans. A. – 1976. – V. 7. – P.569-582.

14. Литвинов, В. С. Мартенситное превращение в β -сплавах Ni-Co-Al / В. С. Литвинов, А. А. Архангельская // ФММ. – 1977. – Т. 44. – Вып. 4. – С. 826-833.
15. Литвинов, В. С. Стабильность β -фазы в сплавах Ni-Al-Si / В. С. Литвинов, Е. Г. Лесникова // ФММ. – 1977. – Т. 44. – Вып. 6. – С. 1297-1299.
16. Enami K., Nagasawa A. and Nenno S. On the premartensitic transformation in the Ni-Al β_1 alloy: reply to the comment by A.Lasalmonie // Scripta Metall. – 1978. – V. 12. – P. 223-226.
17. Литвинов, В. С. Влияние хрома на стабильность никельалюминиевых β -твердых растворов / В. С. Литвинов, Е. Г. Лесникова // Сб.: Термическая обработка и физика металлов. - Свердловск: УПИ. – 1978. – Вып. 4. – С. 76-80.
18. Архангельская, А. А. Тонкая структура мартенсита сплава Ni-Co-Al / А. А. Архангельская, В. С. Литвинов, В. В. Полева // ФММ. – 1979. – Т. 47. – Вып. 2. – С.388-395.
19. Архангельская, А.А. Стабильность β -фазы, упорядочение и мартенситное превращение в системах Ni-Al и Ni-Co-Al: диссертация ... кант. тех. наук: 05.16.01 / Архангельская Анна Анатольевна. - Свердловск, УПИ. 1981. - 199 с.
20. Crystal structure of stress-induced and thermal martensites in 63,1at%Ni-Al alloy / V. V. Martynov, K. Enami, L. G. Khandros, A. V. Tkachenko and S. Nenno // Scripta Metall. – 1983. – V. 17. – P. 1167-1171.
21. Лякешев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т. / Под общей ред. Н.П. Лякешева. - М: Машиностроение, 1996. - Т. 1. - 992 с.
22. Khadkikar, P. S. Transformation to Ni_5Al_3 in a 63.0At. Pct Ni-Al alloy / P. S. Khadkikar, J. E. Locci, K. Vedula, G. M. Michal // Metall. Trans. A. – 1993. – V. 24. – P. 83-94.
23. Lasamonie, A. Ordering of Substitutional Nickel Atoms in Ni Rich NiAl / A. Lasamonie // Proc. 6th Eur. Congr. on Electron Microscopy, D.G. Brandon, ed., Tal International, Jerusalem. – 1976. – V. 1. – P. 573-578.
24. Reynaud, F. Mise en Evidence par Diffraction Electronique de la Mise en Ordre des Atomes de Nickel en Exces par Rapport a la Stoechiometrie dans les Alliages β' -NiAl Riches en Nickel: Formation d'une Surstructure Ni_2Al / F. Reynaud // J. Appl. Cryst. – 1976. – V. 9. – P. 263-277.
25. Литвинов, В.С. Упорядочение никельалюминиевого мартенсита / В. С. Литвинов, А. А. Архангельская // ФММ. – 1977. – Т. 43. – Вып. 5. – С.1044-1051.
26. Enami, K. A New Ordered Phase in Tempered 63,8Ni-1Co-Al Martensite / K. Enami, S. Nenno // Trans. Japan Inst. Met. – 1978. – V. 19. – P.571-580.
27. Архангельская, А.А. Упорядочение и нестабильность β -фазы в системе Ni-Al / А. А. Архангельская, В. С. Литвинов, В. В. Полева // ФММ. – 1979. – Т. 48. –

- Вып. 6. – С.1256-1261.
28. Enami, K. Reordering and a New Ordering Phase in Ni-Al Martensite after Ageing / K. Enami // *Journal de Physique IV*. – 1982. – V. 43. – № 12. – P.727.
 29. Литвинов, В.С. Связь упорядочения β -фазы в системе Ni-Al с ее нестабильностью / В. С. Литвинов, А. А. Архангельская // В межвузовском сборнике. Термическая обработка и физика металлов. УПИ. Свердловск. – 1982. – С. 87-93.
 30. Robertson, I. M. Ni₅Al₃ and the nickel-aluminum binary phase diagram / I. M. Robertson, C. M. Wayman // *Metallography*. – 1984. – № 17. – P. 43-55.
 31. Yang, J. H. On the Ni₅Al₃ phase and related phenomena in a NiAlFe alloy / J. H. Yang, C. M. Wayman // *Material Science and Engineering A*. – 1993. – V. 160. – P. 241-249.
 32. Murty, A.S. Martensitic Transformation of the Ni₂Al Phase in 63.1 at.% NiAl / A. S. Murty, E. Goo // *Acta Metall. Mater.* – 1993. – V. 41. – № 7. – P. 2135-2142.
 33. High-resolution electron microscopy and electron diffraction study of the displacive transformation of the Ni₂Al phase in a Ni₆₅Al₃₅ alloy and associated with the martensitic transformation / S. Muto, D. Schryvers, N. Merk and L. E. Tanner // *Acta Metall. Mater.* – 1993. – V. 41. – № 8. – P. 2377-2383.
 34. Displacive and diffusive components in the formation of the Ni₂Al structure studied by HREM, SAED and MICRO-ed / S. Moto, N. Merk, D. Schryvers and L.E. Tanner // *Proceeding of the International Conference on Martensitic Transformations, Monterey, California, USA*. – 1993. – P. 101-106.
 35. Murthy, A. S. Triclinic Ni₂Al Phase in 63,0 Atomic Percent NiAl / A.S. Murthy, E. Goo // *Metall. and Mater. Trans. A*. – 1994. – V. 25. – № 1. – P. 57-61.
 36. Schryvers, D. Electron microcopy study of the formation of Ni₅Al₃ in a Ni_{62,5}Al_{37,5} B2 alloy- I. Precipitation and growth / D. Schryvers, Y. Ma, L. Toth, L. Tanner // *Acta Metall. Mater.* – 1995. – V. 43. – № 11. – P. 4045-4056.
 37. Schryvers, D. Electron microcopy study of the formation of Ni₅Al₃ in a Ni_{62,5}Al_{37,5} B2 alloy- II. Precipitation and growth / D. Schryvers, Y. Ma, L. Toth, L. Tanner // *Acta Metall. Mater.* – 1995. – V. 43. – № 11. – P. 4057-4065.
 38. Ni₂Al Versus Ni₅Al₃ ordering in Ni₆₅Al₃₅ austenite and martensite / D. Schryvers, L. Njth, J. Van Humbeeck, J. Beyer // *Journal de physique IV*. – 1995. – V. 5. – № 12. – С8. 1029-1033.
 39. Potapov, P. L. X-ray Study of Phase Transformation in Martensitic Ni-Al Alloy / P. L. Potapov, S. Y. Song, V. A. Udovenko, S. D. Prokoshkin // *Metall. and Mater. Trans. A*. – 1997. – V. 28. – P. 1133-1142.
 40. Образование сверхструктур высокого ранга в легированном β (B2)-твердом растворе эвтектических β/γ -сплавов Ni-Co-Cr-Al. I. B2 \rightarrow Ni₅Al₃ – превращение в процессе отжига / С. В. Косицын, Н. В. Катаева, И. И. Косицына, В. С. Литвинов // *ФММ*. – 2001. – Т. 91. – № 4. – С. 69-77.

41. Maas, J. H. Transformation behavior of the Al - 65% Ni alloy / J. H. Maas, L. Totha, A. A. H. Hamers, Beyer J. // Journal de Physique IV, Colloque C4, supplément au Journal de Physique 111. – 1991. – Vol. 1. – C4. 373-378.
42. Grummon, D. S. Thin-Film Shape-Memory Materials for High-Temperature Applications / D. S. Grummon // JOM. – 2003. – V. 55. – P. 24–32.
43. Firstov, G.S. High-temperature shape memory alloys some recent developments / G.S. Firstov, J. Van Humbeeck, Y. N. Koval // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – V. 378. – P. 2-10.
44. Phase transformations in nickel rich NiAl using electrical resistivity measurements / J. Lašek, T. Chráska, P. Křeček, P. Bartuška // Scripta Materialia. – 1997. – V. 37. – № 6. – P. 897-902.
45. Transformation behaviour and shape memory effects in melt spun Ni-Al alloys / J. H. Zhu, D. P. Dunne, G. W. Delamore, N. F. Kennon // Proc. Of ICOMAT'92, Monterey Institute of Advanced Studies, California. – 1993. – P. 911-915.
46. Kennon, N.F. Effect of precipitation on martensitic transformation and shape memory behaviour in rapidly solidified Ni₆₆Al₃₄ / N. F. Kennon, D. P. Dunne, J. H. Zhu // Journal de physique IV. – 1995. – V. 5. – C8. 1041-1046.
47. Stability of the reversible martensite transformation in Ni-35 at.% Al / J. A. Wolska, J. H. Maas, G. B. Monster, W. Wei, J. Beyer // Journal de physique IV. – 1995. – V. 5. – C8. 1035-1040.
48. Dunne D.P., The role of vacancies on inhibition of reverse transformation in rapidly solidified Ni₆₆Al₃₄ alloy / Dunne D.P., Zhu J.H. // Mater. Science and Engineering A. – 1999. – V. 273-275. – P. 690-696.
49. Westbrook, J. H. A source of grain-boundary embrittlement in intermetallics / J. H. Westbrook, D. L. Wood // J. Inst. Metals, – 1963. – V. 91, – № 5, – P. 174-182.
50. Столофер, Н.С. Механические свойства упорядочивающихся сплавов / Н.С. Столофер, Р.Г. Дэвис - М.: Металлургия. 1969. - 113 с.
51. Корнилов, И. И. Металлиды – новая основа жаропрочных материалов / И. И. Корнилов // МиТОМ. – 1967. – № 11. – С. 3-12.
52. Вестбрук, Д. М. Исследования и перспективные применения интерметаллических соединений / Д. М. Вестбрук // МиТОМ. – 1971. – № 4. – С. 74-80.
53. Stoloff, N.S. The plastic deformation of ordered FeCo and Fe₃Al / N. S. Stoloff, R. G. Davies // Acta Metall. – 1964. – V. 12. – № 5. – P. 473-485.
54. Westbrook, J. H. Segregation at grain boundaries / J. H. Westbrook // Metallurg. Rev. – 1964. – V. 9. № 36. – P. 415.
55. Грейль, Е.М. Сб. Мех. св-ва металлических соединений / Е.М. Грейль - Metallurg издат. 1962. – 266 с.
56. Promising ferromagnetic Ni-Co-Al shape memory alloy system / K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijima, F. Gejima, T. Ohmori, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 79. – № 20. – P. 3290-3292.

57. The Use of Phase Diagrams and Thermodynamic Databases for Electronic Materials / X. J. Liu, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // JOM. – 2003. – V. 55. – № 12. – P. 53-59.
58. Новые материалы / В.Н. Анциферов, Ф.Ф. Бездудный, Л.Н. Белянчиков, С.Я. Бецофен. Ред. Карабасов Ю.С. - М.: "МИСИС". 2002. - 736. с.
59. Ферромагнетики с памятью формы / А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, Т. Такаги, В. В. Ховайло, Э. И. Эстрин // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – № 6. – С. 576-608.
60. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system / V. A. Chernenko, E. Cesari, V. V. Kokorin, I. N. Vitenko // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1995. – V. 33. – № 8. – P. 1239-1244.
61. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals / K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, V. V. Kokorin // Appl. Phys. Lett., –1996. – V. 69. – №. 13. – P. 1966-1968.
62. 6% magnetic-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga / S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley, T. A. Lograsso // Appl. Physics Letters. – 2000. – V. 77. – № 6. – P. 886-888.
63. Large field induced strain in single crystalline Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloy / S. J. Murray, M. A. Marioni, A. M. Kukla, J. Robinson, R. C. O'Handley and S. M. Allen // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – P. 5774 - 5776.
64. Мартенситные превращения и магнитоиндуцированные деформации в сплавах Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x / А. Г. Попов, Е. В. Белозеров, В. В. Сагарадзе, Н. Л. Печеркина, И. Г. Кабанова, В. С. Гавико, В. И. Храбров // ФММ. – 2006. – Т. 112. – №2. – С. 152 - 161.
65. Магнитные и структурные фазовые переходы в ферромагнитных сплавах Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga с памятью формы / А. Д. Божко, А. Н. Васильев, В. В. Ховайло, И. Е. Дикштейн, В. В. Коледов, С. М. Селецкий, А. А. Тулайкова, А. А. Черечукин, В. Г. Шавров // ЖЭТФ. – 1999. – Т. 115. – № 5. – С. 1740-1755.
66. Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials (invited) / R. C. O'Hadley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach, S. M. Allen // J. of Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – P. 4712-4717.
67. Pons, J. Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys / J. Pons, R. Santamarta, E. Cesari // Acta Mater. – 2000. – V. 48. – P. 3027-3038.
68. Premartensitic phenomena and other phase transformations in Ni-Mn-Ga alloys studied by dynamical mechanical analysis and electron diffraction / V. A. Chernenko, J. Pons, C. Segui, E. Cesari // Acta Mater. – 2002. – V. 50. – P. 53-60.
69. Displacive phase transformations and magnetic properties in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys / K. Tsuchiya, A. Tsutsumi, H. Naakayama,

- S. Ischida, H. Ohtsuka, M. Umemoto // *J. Phys. IV France*. – 2003. – V. 112. – P. 907-910.
70. Ticle R., James R.D. Magnetic and magnetomechanical properties of Ni₂MnGa / R. Ticle, R. D. James // *JMMM*. – 1999. – V. 195. – P. 627-638.
71. Magnetic order and phase transition in Ni₂MnGa / P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak // *Philos. Mag. B*. – 1984. – V. 49. – P. 295-310.
72. On Order – disorder (L2₁ – B2') phase transition in Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga heusler alloys / V. V. Khovailo, T. Takagi, A. N. Vasil'ev, H. Miki, M. Matsumoto, and R. Kainuma // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2001. – V. 183. – P. R1-R2.
73. Cui, J. Phase transformation and magnetic anisotropy of an iron-palladium ferromagnetic shape-memory alloy / J. Cui, T.W. Shield, R. D. James // *Acta Materialia*. – 2004. – V. 52. – P. 35-47.
74. Chopra, H. D. Magnetic-field-induced twin boundary motion in magnetic shape-memory alloys / H. D. Chopra, I. Chunhai, V. V. Kokorin // *Phys. Rev.* – 2000. – V. 61. – № 22. – P. 14943-14915.
75. Наблюдение одностороннего эффекта памяти формы, обусловленного магнитоиндуцированным мартенситным фазовым переходом в сплаве Ni-Mn-Fe-Ga / В. Г. Шавров, А. А. Глебов, И. Е. Дикштейн, В. В. Коледов, Д. А. Косолапов, Е. П. Красноперов, К. Такаги, А. А. Тулайкова, А. А. Черечукин // *Журнал радиоэлектроники*. – 2001. – № 5. – С. 1-4.
76. Кривоглаз, М.А. Закалка стали в магнитном поле / М.А. Кривоглаз, В.Д. Садовский, Л.В. Смирнов, Е.А. Фокина. - М.: «Наука». 1977. – 120 с.
77. Phase Equilibria and Phase Transformations in New B2-type Ferromagnetic Shape Memory Alloys of Co-Ni-Ga and Co-Ni-Al Systems / K. Oikawa, O. Takuya, G. Femihiko, O. Toshihiro, R. Kainuma, K. Ishida // *Materials Transactions*. – 2001. – V.42. № 11. – P.2472-2475.
78. Magnetic domain structures in Co-Ni-Al shape memory alloys studied by Lorentz microscopy and electron holography / Y. Murakami, D. Shindo, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida // *Acta Materialia*. – 2002. – V. 50. – P. 2173-2184.
79. Development of the Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory alloys / K. Oikawa, T. Omori, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida // *J.Phys. IV France*. 2003. V.112. P.1017-1120.
80. Phase equilibria and microstructural control in the Ni-Co-Al system / R. Kainuma, M. Ise, C. C. Jia, H. Ohtani, K. Ishida // *Intermetallics*. – 1996. – V. 4 – S. 151-158.
81. Recoverable stress-induced martensitic transformation in a ferromagnetic CoNiAl alloy / H. E. Karaca, Ibrahim Karaman, D. C. Lagoudas, H. J. Maier, Y. I. Chumlyakov // *Scripta Materialia*. – 2003. – V. 49. – P. 831-836.
82. Compressive response of a single crystalline CoNiAl Shape Memory Alloy / H. E. Karaca, I. Karaman, Y. I. Chumlyakov, D. C. Lagoudas, X. Zhang // *Scripta Mater.* – 2004. – V. 51. – P. 261–266.

83. Высокотемпературная сверхэластичность при $B2-L1_0$ мартенситных превращениях в кристаллах $Co_{40}Ni_{33}Al_{27}$ / Е. Ю. Панченко, Ю. И. Чумляков, А. В. Овсянников, I. Karaman // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т.33. – Вып. 13. – С.32-39.
84. Высокотемпературная сверхэластичность и эффект памяти формы в [001]-монокристаллах $Co-Ni-Al$ / Ю. И. Чумляков, Е. Ю. Панченко, А. В. Овсянников, С. А. Чусов, В. А. Кириллов, И. Караман, Г. Маейр // ФММ. – 2009. – Т. 107. – № 2. – С. 207–218.
85. Mechanical alloying synthesis and structural characterization of ternary $Ni-Al-Fe$ alloys / Z. G. Liu, J. T. Guo, L. Z. Zhou, Z. Q. Hu and M. Umemoto // J. Mater. Sci. – 1997. – V. 32. – P. 4857-4864.
86. Влияние кремния на диффузию в сплавах никель-алюминий / С. В. Косицын, В. С. Литвинов, В. Г. Сорокин, М. А. Гервасьев // ФММ. – 1980. – Т. 49. – Вып. 5. С. 1063-1067.
87. Лившиц, Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий - М.: Металлургия. 1980. - 320 с.
88. Валиуллин, А.И. Исследование процессов упорядочения в быстрозакристаллизованных β -сплавах $Ni-Al-X$ ($X = Co, Cr, Si$) резистометрическим методом / А.И. Валиуллин, С.В. Косицын, Н.В. Катаева // Известия Академии наук. Серия физическая. – 2004. – Т. 68. – № 5. – С. 617-620.
89. Исследование микрокристаллических сплавов на основе моноалюминида никеля с высокотемпературным термоупругим мартенситным превращением. 2. Построение изотермических диаграмм распада пересыщенного β -твердого раствора сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ / С. В. Косицын, А. И. Валиуллин, Н. В. Катаева, И. И. Косицына // ФММ. – 2006. – Т. 102. – № 4. – С. 433-447.
90. Косицын, С. В. Образование сверхструктур высокого ранга в легированном $\beta(B2)$ -твердом растворе эвтектических β/γ -сплавов $Ni-Co-Cr-Al$. II. Упорядочение $B2 \rightarrow Ni_2Al$ при низкотемпературном отжиге / С. В. Косицын, Н. В. Катаева, А. И. Валиуллин // ФММ. – 2005. – Т. 100. – № 4. – С. 57-65.
91. Катаева Н. В. Особенности фазовых превращений в быстрозакристаллизованных β -сплавах $Ni-Al$ и $Ni-Al-X$ ($X = Co, Si, Cr$) / Н. В. Катаева, С. В. Косицын, С. В. Валиуллин // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. – Т. 69. – № 4. – С. 558-561.
92. Влияние условий кристаллизации аморфных сплавов системы $TiNi-TiCu$ на структуру и эффект памяти формы / Н. М. Матвеева, В. Г. Пушкин, А. В. Шеляков, Ю. А. Быковский, С. Б. Волкова, В. С. Крапошин // ФММ. – 1997. – Т. 83. – № 6. – С. 82-92.
93. Лихачев, В.А. Эффект памяти формы / В.А. Лихачев, С.А. Кузьмин, З.П. Каменцева - Л.: Изд. ЛГУ, 1987. - 216 с.

94. Завалишин, В.А. Перераспределение легирующих элементов и изменение магнитных свойств при интенсивной холодной деформации Fe-Cr-Ni аустенитных сплавов: дис. ... канд. физ-мат. наук: 01.04.07 / Завалишина Владимира Александровича. - Екатеринбург, ИФМ УрО РАН. 2002. - с. 40-43.
95. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский - Москва: Наука, 1971. - 920 с.
96. Основы пластической деформации наноструктурных материалов / Э.В. Козлов, А.М. Глезер, Н.А. Конева, А.И. Курзина, -М.Физматлит. 2016. - 304 с.
97. Исследование микрокристаллических сплавов на основе моноалюминида никеля с высокотемпературным термоупругим мартенситным превращением. 1.Резистометрия сплавов Ni-Al и Ni-Al-X (X= Co, Si, Cr) / С. В. Косицын, А. И. Валиуллин, Н. В. Катаева, И. И. Косицына // ФММ. - 2006. - Т. 102. - № 4. - С. 418-432.
98. Образование мартенсита 14М в микрокристаллических сплавах на основе Ni-Al / А. И. Валиуллин, В. В. Сагарадзе, Н. В. Катаева, В. И. Воронин // Вектор науки ТГУ. - 2015. - Т. 34. - Вып. - 4. - С. 11-17.
99. Martensitic transformation of a Ni-Al allot. I. Experimental results and approximate structure of the seven-layered phase / Y. Noda, S. M. Shapiro, G. Shirane, Y. Yamada, L. E. Tanner // Physical Review B. -1990. - V. 42. - №16. - P. 10397-10404.
100. Self-accommodation and morphology of 14M (7R) martensites in an Ni-37,0at%Al alloy / Y. Murakami, K. Otsuka, S. Hanada, S. Watanabe // Materials Science and Engineering. - A189. - 1994. - P. 191-199.
101. Nanoscale inhomogeneities in melt-spun Ni-Al / P. L. Potapov, P. Ochin, J. Pons and D. Schryvers //Acta mater. - 2000. - V. 48. - P. 3833-3845.
102. Стабилизация высокотемпературного эффекта памяти формы в Ni-Al сплавах / С. В. Косицын, А. И. Валиуллин, И. И. Косицына, Н. В. Катаева // Перспективные материалы. - 2006. - № 4. - С. 81-86.
103. Stabilization of high-temperature shape memory effect in functional Ni-Al-Co martensitic alloys / A. I. Valiullin, I. I. Kositsina, S. V. Kositsyn, N. V. Kataeva // Mater. Sci. Eng. A. - 2008. - V. 481-482. - P. 551-554.
104. Kim, Y.D. Shape memory effect powder metallurgy NiAl alloys / Y. D. Kim, C. M. Wayman // Scripta Metallurgica et Materialia. - 1990. - V. 24. - P. 245-250.
105. Kim, H.Y. Martensitic transformation behavior in Ni-Al and Ni-Al-Re melt-spun ribbons / H. Y. Kim, S. Miyazaki // Scripta Materialia. - 2004. - V. 50. - P. 237-241.
106. Сплав с высокотемпературным эффектом памяти формы и способ его термической обработки / С. В. Косицын, Н. В. Катаева, А. И. Валиуллин, И. И. Косицына. - Патент RU 2296178 C1, МПК C22F 1/10. 2005129379/02; Заявлено 20.09.2005; Опубл.27.03.2007. Бюл. №9. Приоритет 20.09.2005.

107. Kim, S. H. Effect of ternary additions on the thermoelastic martensitic transformation of NiAl / S. H. Kim, M. H. OH, D. M. Wee // *Metal. and Mater. Trans. A.* – 2003. – V. 34A. – P. 2089-2095.
108. Phase composition and martensitic transformation in alloys and fast quenched ribbons of Ni-Al-X (X = Co, Cu, Cr, Zr) / Y. M. Koval, G. E. Monastyrskyi, V. I. Kolomytsev, V. V. Odnosum, P. Ochin, T. Czeppe // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* – 2012. – Vol. 34, – P. 855-865.
109. Martensitic Transformation in Ni-Al-Pt High Temperature Shape Memory Alloys / G. E. Monastyrsky, P. OCHIN, V. V. Odnosum, A. Yu. Pasko, V. I. Kolomytsev, Yu. N. Koval // *Materials Science Forum.* – 2013. – Vols. 738-739, – P. 506-511.
110. Martensitic transformation and shape memory effect in Ni-Al based alloys / S. Ponomarova, V. Odnosum, Iu Koval., G. Monastyrsky, V. Kolomytsev, P. Ochin, R. Portier, T. Czeppe and O. Ponomarov // *MATEC Web of Conferences* – V. 33. – 2015.
111. Kataeva, N. V. Formation of Ni₂Al and Ni₅Al₃ superstructures and reversibility of martensitic transformation in NiAl-based β -alloys / N. V. Kataeva, S. V. Kositsyn, A. I. Valiullin // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2006. – V. 438-440. – P. 312-314.
112. Катаева, Н. В. Структурные особенности распада с образованием сверхструктур Ni₅Al₃ и Ni₂Al при изотермических выдержках быстро закристаллизованного L1₀-сплава Ni₆₅Al₃₅ / Н. В. Катаева, С. В. Косицын, А. И. Валиуллин // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2006. – Т. 70. – № 7. – С. 971-973.
113. Атомное упорядочение в β -твердом растворе β/γ -эвтектик Ni-Co-Cr-Al с образованием сверхструктуры высокого ранга Ni₅Al₃ / С. В. Косицын, Н. В. Катаева, И. И. Косицына, В. С. Литвинов // *Известия академии наук. Серия физическая.* – 2001. – Т. 65. – № 6. – С. 811-813.
114. Особенности микроструктуры и процессов атомного упорядочения $B_2 \rightarrow A_5B_3$, $B_2 \rightarrow A_2B$ в быстрозакристаллизованных ($\beta+\gamma$)-композитах Ni-Co-Cr-Al / Н. В. Катаева, С. В. Косицын, А. И. Валиуллин, И. И. Косицына // *Известия академии наук. Серия физическая.* – 2002. – Т. 66. – № 6. – С. 811-814.
115. Влияние скоростной кристаллизации на мартенситное превращение и упорядочение в β -сплавах Ni-Al-X (X = Co, Si, Cr) / Н. В. Катаева, С. В. Косицын, А. И. Валиуллин, И. В. Торопов // *Известия академии наук. Серия физическая.* – 2003. – Т. 67. – № 7. – С. 941-944.
116. Катаева, Н. В. Влияние распада пересыщенного β -твердого раствора в быстрозакристаллизованных сплавах Ni₆₅Al₃₅ и Ni₅₆Al₃₄Co₁₀ на обратимость мартенситного превращения / Н. В. Катаева, А. И. Валиуллин, С. В. Косицын // *ФММ.* – 2009. – Т. 107. – С. 278-286.
117. Ферромагнитные сплавы Co-Ni-Al с термоупругим мартенситным превращением / С. В. Косицын, И. И. Косицына, А. И. Валиуллин, Н. В. Катаева, В. А. Завалишин // *Перспективные материалы.* – 2005. – № 3. –

- C. 56-61.
118. Study of ferromagnetic Co-Ni-Al alloys with thermoelastic L1₀-martensite / A. I. Valiullin, S. V. Kositsin, I. I. Kositsina, N. V. Kataeva, V. A. Zavalishin // *Materials Science and Engineering A*. – 2006. – V. 438-440. – P. 1041-1044.
 119. Исследование ферромагнитных сплавов Co-Ni-Al с термоупругим мартенситом / А. И. Валиуллин, С. В. Косицын, Н. В. Катаева, В. А. Завалишин, И. И. Косицына // *Известия РАН. Серия Физическая*. – 2005. – Т. 69. – № 7. – С. 948-950.
 120. Гуляев, А.П. *Металловедение* / А.П. Гуляев. -М.: Металлургия. 1986. - 544 с.
 121. Структура и свойства γ/β сплавов Co-Cr-Al вблизи эвтектических составов. 2. Микроструктурные особенности β -фазы / С. В. Косицын, Н. В. Катаева, И. И. Косицына, В. С. Литвинов // *ФММ*. – 1996. – Т. 82. – Вып.4. – С. 103-112.
 122. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В.Кондратьев, В.Н. Хачин. - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. - 368 с.
 123. Влияние скорости закалки на структуру, свойства и критические точки ферромагнитного термоупругого L1₀-мартенсита в сплавах Co-Ni-Al / С. В. Косицын, А. И. Валиуллин, Н. В. Катаева, И. И. Косицына, А. Г. Попов, В. А. Завалишин // *Сборник трудов 8-го Международного симпозиума «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-2005*. - Изд. Ростовского ГПУ. 2005. - С.187.
 124. Структурный механизм обратного превращения и упрочнения Fe-Ni сплавов / В. В. Сагарадзе, Н. В. Катаева, И. Г. Кабанова, В. А. Завалишин, А. И. Валиуллин, М. Ф. Клюкина // *ФММ*. – 2014. – Т. 115. – № 7. – С. 704-715.
 125. Образование мартенсита 14M в микрокристаллических сплавах на основе Ni-Al / А. И. Валиуллин, В. В. Сагарадзе, Н. В. Катаева, В. И. Воронин // XIII Международная конференция Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов (ДСМСМС-2014), 7-11 сентября, Екатеринбург, 2014. - Тез.докл. -Екатеринбург: ФГБУН ИФМ УрО РАН, 7-11 сентября, 2014. - 86 с.
 126. О магнитоуправляемой дилатации микрокристаллических сплавов Co-Ni-Al с эффектом памяти формы / А.И. Валиуллин, В.В. Сагарадзе, В.А. Завалишин, Н.В. Катаева // 54-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», 11-15 ноября, Екатеринбург, 2013. Тез.докл. -Екатеринбург: ФГБУН ИФМ УрО РАН, 11-15 ноября, – 2013. – 190 с.
 127. Бозорот, Р. Ферромагнетизм / Р. Бозорот. Под ред. Кондорского Е.И. - Изд. иностр. лит. 1956. - 784 с.
 128. Magnetocrystalline anisotropy in single-crystal Co–Ni–Al ferromagnetic shape-memory alloy / H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma and K. Ishida // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – № 9. – P. 1657-16.