

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

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург-2017

Работа выполнена в лаборатории механических свойств Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н.Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

Научный руководитель: Сагарадзе Виктор Владимирович, доктор технических наук, член-корр. РАН, главный научный сотрудник лаборатории механических свойств, ФГБУН Институт физики металлов имени Михеева УрО РАН.

Официальные оппоненты: Филиппов Михаил Александрович, доктор технических наук, профессор кафедры «Металловедение», ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург;

Кашенко Михаил Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физики» ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» г. Екатеринбург.

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.

Защита состоится «23» июня 2017 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при ФГБУН ИФМ УрО РАН по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Института физики металлов УрО РАН и на сайте: www.impr.uran.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук

Чарикова Т.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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 не хуже в функциональном плане, 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 получить 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 упорядоченных фаз 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 Ni₂MnGa, который под действием внешнего магнитного поля значительно изменяет свою форму за счет переориентации двойников в мартенсите (при этом обратимая деформация монокристаллов может достигать 6%). Однако исследователи не исключают возможность получения такого эффекта и на поликристаллических образцах. Полагают, что для этого необходимо создать текстурованное 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 моноалюминиды никеля и связанные с ними эффекты памяти формы. В качестве метода получения образцов выбран способ спиннингования из 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 A₂B (Ni₂Al) и A₅B₃ (Ni₅Al₃), 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 ВТЭПФ;
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

- 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 ТМП;
- 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_5B_3 (Ni_5Al_3), а также приводит к полному подавлению распада аустенита с образованием метастабильной фазы типа A_2B (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 20.09.2005г.

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)». 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 БЗР 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 путем деформации на изгиб.

Положения, выносимые на защиту:

1. Составы и структура БЗР сплавов с ВТЭПФ на основе Ni-Al, легированных Co, Cr и Si;
2. Принципы создания перспективных функциональных БЗР сплавов системы Ni-Al с ВТЭПФ, включающие легирование третьим элементом, например, кобальтом, и кратковременный

стабилизирующий отжиг в низкотемпературной аустенитной области;

3. Построение диаграмм распада $L1_0$ мартенсита и ревертированного аустенита (B2) для БЗР сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$;
4. Составы ферромагнитных БЗР 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, полученные 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 ЭПФ 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); 54-ой Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (г. Екатеринбург 2013), XVII, XVIII Уральской школе металловедов-термистов (г.Киров, 2004; г.Тольяти, 2006); 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, и 1 патент РФ, отражающих основное содержание 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, пяти глав, основных выводов и списка цитируемой литературы. Работа содержит 215 страниц, 115 рисунков, 25 таблиц, 1 акт внедрения и список цитируемой литературы из 128 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении работы обоснованы актуальность темы исследования, формулируются цели и задачи работы, приводятся положения,

выносимые на защиту.

Первая глава является литературным обзором. В ней обобщены результаты опубликованных данных о структурно-фазовых превращениях в мартенситных сплавах систем Ni-Al и Co-Ni-Al. Описывается сущность магнитоуправляемого эффекта памяти формы (МУЭПФ) в сплавах Гейслера - Ni₂MnGa. Анализируются данные об обнаружении ферромагнитного МП в сплавах Co-Ni-Al.

Во второй главе рассмотрены способы получения сплавов и образцов для исследования, экспериментальные методы исследования и обработки результатов. Приводятся составы изученных сплавов. В работе было исследовано три группы сплавов. **Сплавы первой группы** - двойные сплавы Ni-Al с разным содержанием Ni были использованы для анализа влияния концентрации Ni на температуру ТМП, структуру и стабильность мартенсита (сплавы: Ni_{62,5}Al_{37,5}, Ni₆₄Al₃₆, Ni₆₅Al₃₅ и Ni₆₆Al₃₄, ат. %). На Ni-Al сплавах **второй группы**, легированных Co, Si и Cr, изучено влияние легирующих элементов на стабильность МП и выделение фаз типа A₅B₃ (Ni₅Al₃) и A₂B (Ni₂Al) (сплавы: Ni₅₆Al₃₄Co₁₀, Ni₆₄Al₃₄Si₂ и Ni₆₄Al₃₂Cr₄, ат. %). **Сплавы третьей группы** на основе Co-Ni-Al были выбраны для того, чтобы рассмотреть новый класс материалов с ЭПФ, в которых может появиться возможность деформации, вызванной приложением внешнего магнитного поля (Co₃₇Ni₃₄Al₂₉, Co₃₈Ni₃₃Al₂₉, Co₃₉Ni₃₂Al₂₉, Co₃₈Ni₃₄Al₂₈, Co₃₈Ni₃₂Al₃₀, Co₃₇Ni₃₅Al₂₈, Co₃₈Ni₃₅Al₂₇, Co₃₇Ni₃₆Al₂₇ и Co₃₆Ni₃₆Al₂₈, ат. %). Все сплавы были получены путем тройного электродугового переплава и подвергнуты гомогенизирующему отжигу при температуре 1200°C, 5 ч (с охлаждением в воде). Затем проводили спиннингование расплава в вакуумированной камере на вращающемся стальном барабане (скорость кристаллизации оценивалась величинами 10⁴-10⁵ град/сек) и получали ленточные образцы шириной 2 мм и толщиной 30 мкм.

В работе использовали просвечивающую электронную микроскопию (JEM-200CX), рентгенографию (ДРОН-4), оптическую металлографию (микроскоп “Эпитип”), измерение микротвердости (ПМТ-3). Резистометрическое исследование проводили на экспериментальной лабораторной установке, разработанной и изготовленной автором. Магнитные измерения осуществляли на магнитных весах Фарадея. Измерение дилатации под действием

внешнего магнитного поля было выполнено на лабораторной установке, разработанной и изготовленной В.А. Завалишиным.

В третьей главе изложены результаты исследования БЗР сплавов первой и второй группы на основе Ni-Al ($\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$, $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$, $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$, $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$). Методами резистометрии и электронной микроскопии выяснены особенности фазовых превращений в мартенситных БЗР сплавах на основе Ni-Al с решеткой $L1_0$ и B2, связанные с процессами образования упорядоченных фаз типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) и A_2B (Ni_2Al).

В литом и затем закаленном в воду от 1200°C (выдержка 5 ч.) состоянии в структуре сплавов наблюдаются крупные зерна размером от 0,2 до 4 мм. В сплавах $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ границы зерен оторочены мелкими глобулярными частицами γ' -фазы на основе Ni_3Al , количество которых не превышало 5 об.%. Внутри зерен в сплавах $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$, $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$, $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$, $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ реализовалась мартенситная структура. Сплав $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$, при комнатной температуре ($T_{\text{комн.}}$) сохраняет аустенитную структуру с упорядоченной решеткой B2. В сплаве $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ присутствует остаточный аустенит.

После скоростной кристаллизации методом спиннингования расплава в сплавах образуется упорядоченный твердый раствор на основе NiAl с упорядоченной решеткой B2. При охлаждении до $T_{\text{комн.}}$ после кристаллизации на подложку, во всех сплавах, за исключением $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$, высокотемпературная аустенитная фаза с упорядоченной решеткой B2 претерпевает МП с образованием мартенсита $L1_0$. Размер зерна уменьшился до 0,5-4 мкм (рис.1в). В отличие от КЗ состояния, в МЗ состоянии, обычно, в одном зерне формируется мартенситный пакет пластин только одной ориентировки (рис.1). В сплавах с меньшим содержанием никеля ($\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$, $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$, $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$) мартенситные пластин обычно внутренне микродвойникованы, что приводит к образованию «паркетоподобного» мартенсита (рис.1б). Встречаются микрзерна со структурой тонкопластинчатого мартенсита (до ~ 10 нм), больше характерного для длиннопериодного 14М-мартенсита (рис.1а). В наиболее пересыщенных по никелю и кобальту БЗР сплавах $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$ и $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ обычно формируются пакеты разнотолщинных (в интервале от 50 до 150 нм) пластин $L1_0$ -мартенсита, лишенных внутреннего микродвойникования (рис.1в, г). На

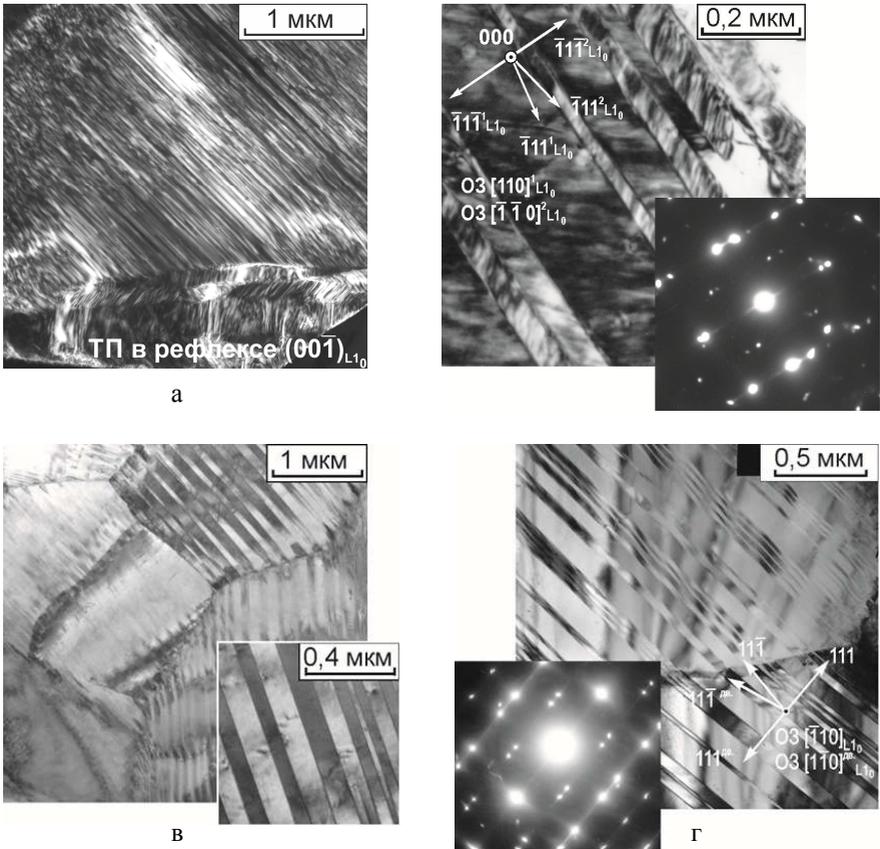


Рисунок 1. Микроструктура БЗР сплавов Ni-Al после спиннингования: а - $Ni_{64}Al_{36}$; б - $Ni_{65}Al_{35}$; в - $Ni_{64}Al_{34}Si_2$; г - $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$.

микродифракциях при этом надежно фиксированы рефлексы от мартенсита L_{10} .

Для БЗР сплавов $Ni_{62,5}Al_{37,5}$, $Ni_{64}Al_{36}$, $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ выполнено рентгеноструктурное исследование. С помощью программы FullProf по методу Ритфелда были определены параметры решеток возможных фаз. На рентгенограмме сплава $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ присутствуют только линии аустенитной фазы с упорядоченной решеткой B2. Большая часть линий на рентгенограмме сплавов $Ni_{64}Al_{36}$ и $Ni_{65}Al_{35}$ принадлежит структуре L_{10} . Также присутствует некоторое количество линий B2, что

свидетельствует о наличии остаточного аустенита. Интенсивность линий В2 в сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ меньше почти в 2 раза, чем у сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$, что свидетельствует об уменьшении объемной доли остаточного аустенита. На рентгенограммах обоих сплавов при угле $2\Theta \sim 46^\circ$ обнаружена сильная линия $(117)_{14M}$, что позволяет утверждать о наличии 14М мартенсита в сплавах, тогда как с помощью электронной микроскопии наиболее надежно определяется мартенсит L1₀. На рентгенограмме БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ присутствуют только линии мартенсита L1₀.

Для всех сплавов было измерено изменение относительного электросопротивления ($\Delta R_{\text{отн}}$) при нагреве и охлаждении ($20 \rightarrow 600 \rightarrow 20$)°C со средней скоростью 5°C/мин (рис. 2, табл. 1). Полностью обратимый ход кривых изменения $\Delta R_{\text{отн}}$ при нагреве и охлаждении фиксируется в сплаве $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$. Характерные перегибы для прямого и обратного МП на кривых электросопротивления наблюдаются для сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$, а также, не очень явно, для сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$. В сплаве $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ наблюдалось только обратное МП. В закаленных на мартенсит БЗР сплавах, при нагреве их до 600°C, успевают произойти необратимые диффузионные процессы, что отражается как на виде кривых, так и на изменении электросопротивления образца по сравнению с исходным значением.

В БЗР сплавах $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ при нагреве выше 230°C происходит резкий рост электросопротивления, связанный с распадом мартенсита при выделении фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) по реакции $L1_0 \rightarrow A_5B_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3) + L1_0$. Образование частиц фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) привело к повышению стабильности мартенсита по отношению к обратному МП при нагреве. Поэтому при охлаждении не наблюдается прямое МП. Конечное электросопротивление выросло из-за выделения фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3).

Не удалось определить температуры обратного и прямого МП у БЗР сплавов $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, $\text{Ni}_{66}\text{Al}_{34}$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$. Причиной этого послужил распад мартенсита $L1_0 \rightarrow A_5B_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3) + L1_0$, во время нагрева и охлаждения при небольшой скорости (5°C/мин).

В сплавах $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{34}\text{Si}_2$ распад $L1_0 \rightarrow A_5B_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3) + L1_0$ не такой интенсивный и часть мартенсита превращается сдвиговым путем в аустенит $L1_0 \rightarrow B2$. Однако остаточный мартенсит при дальнейшем нагреве распадается по схеме $L1_0 \rightarrow A_5B_3(\text{Ni}_5\text{Al}_3) + L1_0$.

аустенитной фазы с выделением когерентных частиц метастабильной фазы типа A_2B (Ni_2Al) ($B2 \rightarrow B2 + Ni_2Al$). Образование фазы типа A_2B (Ni_2Al) приводит к обеднению аустенита по Ni и уменьшению конечного электросопротивления, и снижению температуры прямого МП (см. табл. 1). В сплаве $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ в интервале $(400-550)^\circ C$ идет распад с выделением частиц стабильной фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) ($B2 \rightarrow B2 + Ni_5Al_3$). При быстром нагреве мартенситных сплавов $Ni_{64}Al_{36}$, $Ni_{65}Al_{35}$, $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$, $Ni_{64}Al_{34}Si_2$, $Ni_{64}Al_{32}Cr_4$ до этих температур отжига удастся не допустить распада мартенсита, и он сдвиговым путем превращается в аустенит. При охлаждении все сплавы испытывают прямое МП $B2 \rightarrow L1_0$.

Таблица 1. Критические температуры начала и конца мартенситных превращений при разных обработках в БЗР сплавах.

Режим отжига	Режим измерения $R_{отн}=f(T)$	$M_H, ^\circ C$	$M_K, ^\circ C$	$A_H, ^\circ C$	$A_K, ^\circ C$
$Ni_{62.5}Al_{37.5}$					
-	$+100 \leftrightarrow -190^\circ C$	-52	-95	-85	-40
$Ni_{64}Al_{36}$					
-	$20 \leftrightarrow 600^\circ C$	128	84	108	165
-	то же, второй цикл	125	74	89	148
-	$20 \leftrightarrow 300^\circ C$	142	108	126	169
450 $^\circ C$, 1 ч	$20 \leftrightarrow 450^\circ C$	126	97	116	156
$Ni_{65}Al_{35}$					
-	$20 \leftrightarrow 600^\circ C$	-	-	-	-
450 $^\circ C$, 3,5 ч	$20 \leftrightarrow 600^\circ C$	222	168	206	277
-	$20 \leftrightarrow 450^\circ C$	265	224	240	314
450 $^\circ C$, 1 ч	то же, второй цикл	265	225	244	310
-	третий цикл	271	227	243	309
-	четвертый цикл	266	227	246	307
$Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$					
-	$20 \leftrightarrow 600^\circ C$	259	212	261	329
-	то же, второй цикл	244	204	215	275
-	$20 \leftrightarrow 450^\circ C$	268	238	248	306
450 $^\circ C$, 3 ч	то же, второй цикл	269	237	247	308
-	третий цикл	262	244	248	309
$Ni_{64}Al_{34}Si_2$					
-	$20 \leftrightarrow 600^\circ C$	<20	<20	153	278
450 $^\circ C$, 3 ч	$20 \leftrightarrow 600^\circ C$	65	<20	73	128
$Ni_{64}Al_{32}Cr_4$					
-	$20 \leftrightarrow 600^\circ C$	-	-	-	-
450 $^\circ C$, 1 ч	$20 \leftrightarrow 450^\circ C$	251	193	211	280

Проведенные исследования 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. 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 мартенсит при нагреве до $600^\circ C$, увеличивает гистерезис МП, и ухудшает тем самым обратимость МП и способность сплава к проявлению ЭПФ. Эта стадия, наиболее опасная для Ni-Al сплавов с ВТЭПФ, наблюдается в сплавах, в которых температура окончания обратного МП превышает $210^\circ C$. К таким материалам относится большинство исследованных сплавов, кроме $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ и $Ni_{64}Al_{36}$. Частицы фазы типа A_2B (Ni_2Al), возникающие в аустените, такого тормозящего действия на МП практически не оказывают. Однако, увеличение количества фазы типа A_2B (Ni_2Al) сопровождается обеднением по никелю, что приводит к снижению температуры МП. Это так же нежелательно для сплавов с ВТЭПФ. Наиболее безопасны частицы фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3), образующиеся в аустените при распаде $B2 \rightarrow B2 + A_5B_3(Ni_5Al_3)$. Они кристаллографически не связаны с мартенситными двойниковыми кристаллами, и поэтому слабо влияют на обратимое МП.

Стабильность проявления ВТЭПФ в исследуемых МЗ сплавах может быть обеспечена при сильном торможении или полном подавлении низкотемпературной стадии распада БЗР мартенсита $L1_0 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3) + L1_0$. Однако при небольших скоростях нагрева БЗР сплавов не удастся избежать старения мартенсита. В сплаве $Ni_{65}Al_{35}$ после БЗР распад мартенсита $L1_0 \rightarrow A_5B_3(Ni_5Al_3) + L1_0$ происходит настолько легко, что при скоростях нагрева $1-5^\circ C/мин$ наночастицы фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) успевают образоваться в количестве, достаточном для стабилизации мартенсита к обратному МП при нагреве до $600^\circ C$. В БЗР сплаве $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ при нагреве со скоростью $5^\circ C/мин$ полного подавления МП не происходит, но в обратимом сдвиговом превращении при термоциклировании принимает участие только часть мартенсита, а при нагреве со скоростью $1^\circ C/мин$ (до $400^\circ C$) МП подавляется полностью.

Для получения обратимости МП в исследуемых БЗР сплавах, в работе передоложена термообработка в низкотемпературной области В2-состояния. Необходимо соблюдать два условия. Во-первых, нагрев до температуры отжига нужно выполнять с максимально возможной скоростью, чтобы не допустить распада мартенсита. Во-вторых,

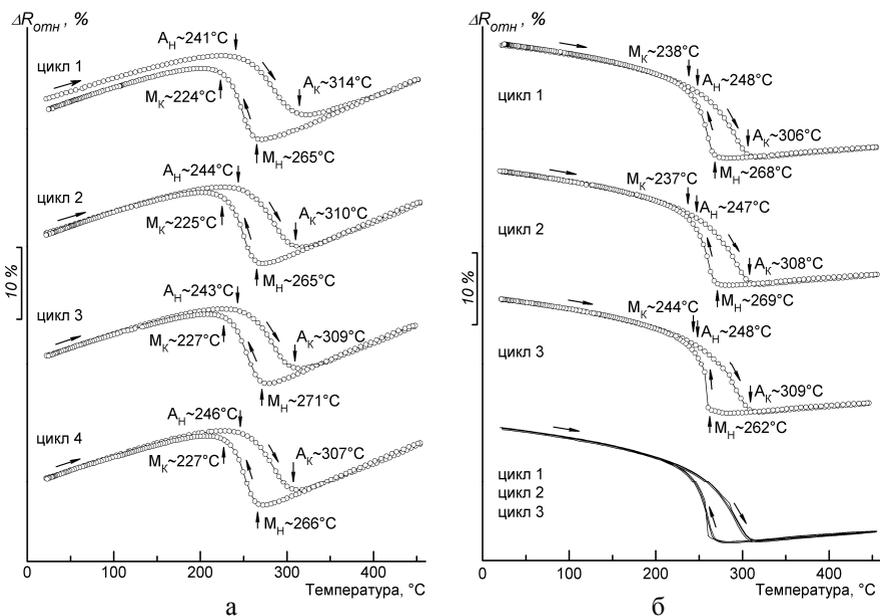


Рисунок 3. Зависимость электросопротивления при термоциклировании БЗР сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ (а) и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ (б) после отжига при $450^{\circ}C$ (1 час для $Ni_{65}Al_{35}$ и 3 часа для $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$).

количество образующихся в аустените частиц фазы типа A_2B (Ni_2Al) или A_5B_3 (Ni_5Al_3) должно быть строго ограничено, чтобы не допустить заметного снижения степени пересыщения твердого раствора никелем. Примерами таких обработок можно считать отжиг при $450^{\circ}C$ (1 час) БЗР сплава $Ni_{65}Al_{35}$ – выделяются частицы фазы типа A_2B (Ni_2Al), или отжиг сплава $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ при $450^{\circ}C$ в течение 3 часов когда успевают выделиться нано частицы фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3). Восстановление обратимости МП с узким температурным гистерезисом без заметного снижения температуры этого превращения хорошо фиксируется на кривых относительного электросопротивления при повторении циклов (вплоть до четырех) нагрев-охлаждение $20 \leftrightarrow 450^{\circ}C$ (см. рис. 3).

ЭПФ визуально наблюдается при нагреве предварительно деформированного ленточного образца в мартенситном состоянии. На рисунке 4 показаны кадры из видеofilmа, где ленточный образец БЗР сплава $Ni_{64}Al_{36}$ был изогнут в спираль в мартенситном состоянии,

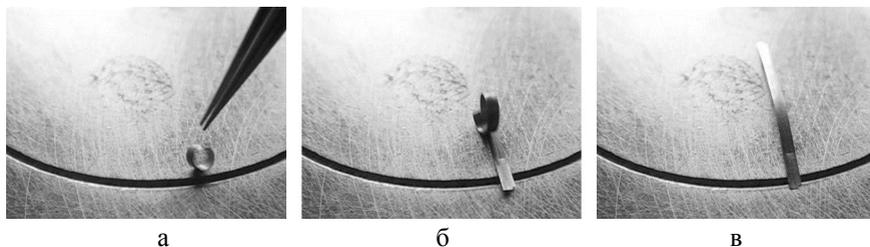


Рисунок 4. Восстановление формы после изгиба БЗР сплава $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$

а затем помещен на электрическую плитку, предварительно нагретую до 320°C . Деформация изгибом составила $\sim 2\%$. Образец почти полностью восстановил первоначальную прямолинейную форму. Восстановление формы происходит за доли секунды.

Проведено изучение ЭПФ методом изгиба образцов в КЗ и МЗ состоянии. Обнаружено, что в МЗ состоянии ленты толщиной ~ 30 мкм БЗР сплавов $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$, $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ и $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{32}\text{Cr}_4$ обладают более высокой пластичностью $\sim (2 - 4)\%$ по сравнению литым 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. У БЗР сплавов восстанавливаемая деформация за счет ЭПФ достигает $(2-2,8)\%$, тогда как в КЗ состоянии не удалось получить ЭПФ.

Разработаны основные принципы создания функциональных сплавов системы Ni-Al с ВТЭПФ:

- легирование третьим элементом, например, кобальтом;
- сплавы подвергаются сверхбыстрой закалке из расплава, с целью создания однофазной МЗ структуры, повышения пластичности и сильного пересыщения аустенита;
- 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.

В четвертой главе построены диаграммы (рис. 5) начала распада L1_0 -мартенсита и ревертированного аустенита. Определено влияние этого распада на обратимость и критические температуры ТМП. Диаграммы распада построены для двух наиболее интересных БЗР

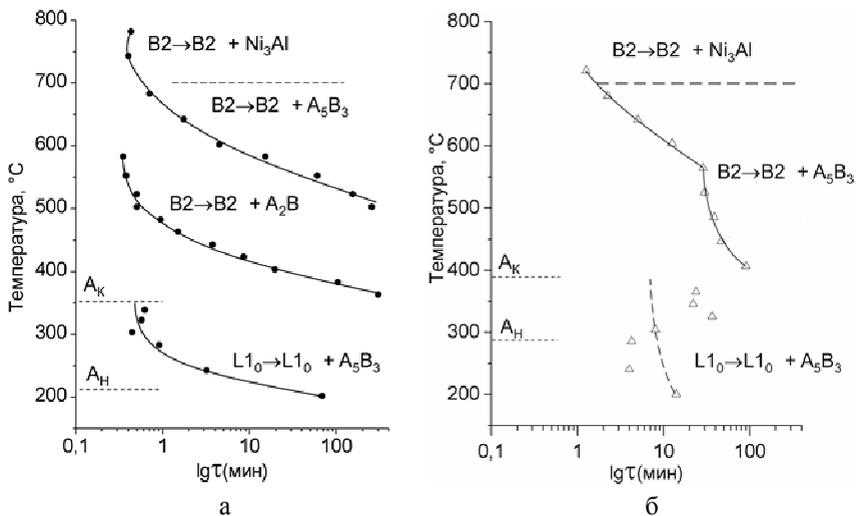
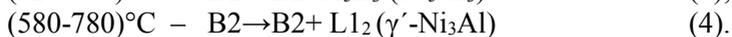
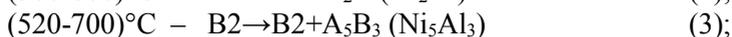


Рисунок 5. Диаграммы распада L_{10} -мартенсита и ревертированного аустенита БЗР сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ (а) и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ (б).

сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$. В качестве метода построения диаграмм выбрано резистометрическое измерение образцов при изотермическом отжиге. Резистометрические измерения выполнены в процессе 5-ти часовых отжигов и во время последующего охлаждения от температуры отжига до комнатной температуры (определение M_H и M_K). За точку начала распада на диаграмме (рис. 5) было взято время изменения относительного электросопротивления превращаемой фазы (L_{10} или B2) на 1% при температуре отжига $T, ^\circ C = const$. При условии, что во время распада L_{10} -мартенсита или B2-аустенита с выделением фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) происходит рост электросопротивления. Напротив, распад B2-аустенита с образованием фазы типа A_2B (Ni_2Al) идет с уменьшением электросопротивления образца. Контроль структуры после отжигов проводился с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Пошаговая (по температуре) изотермическая резистометрия образцов из БЗР сплавов $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$, в сочетании с электронно-микроскопическим структурным контролем, позволила выделить несколько температурно-временных стадий диффузионного распада в пересыщенных по никелю L_{10} -мартенсите и B2-аустените.

В сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ обнаружены 4 стадии такого распада:



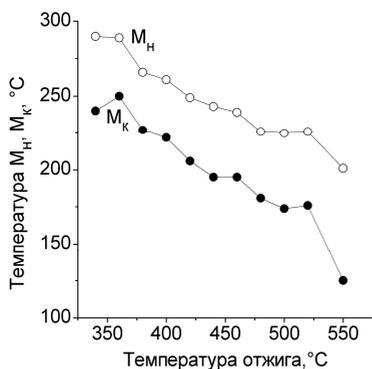
В сплаве $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ можно выделить практически такие же 4 температурные стадии, только на стадии $(360-600)^\circ\text{C}$ - распада пересыщенного аустенита вместо метастабильной фазы типа A_2B (Ni_2Al) выделяются частицы стабильной фазы типа A_5B_3 (Ni_5Al_3).

На диаграммах (рис. 5) чётко выявляются три нижние ступени распада. Знание расположения этих ступеней распада наиболее важно при разработке сплавов со стабильным ВТЭПФ. Нижнюю ступень распада $\text{L1}_0 \rightarrow \text{L1}_0 + \text{A}_5\text{B}_3$ (Ni_5Al_3) необходимо избегать при нагреве БЗР образцов или изделий до температуры стабилизирующего отжига. Вторая (2) и третья (3) стадии используются для выбора температурно-временного режима стабилизирующего отжига и для корректировки температур обратимого МП.

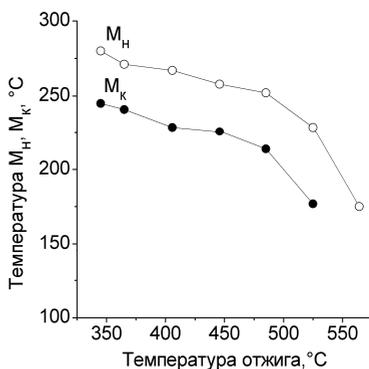
Устойчивость к распаду трехкомпонентного пересыщенного аустенита тоже значительно выше, чем двухкомпонентного. С ростом температуры отжига устойчивость аустенита к распаду в сплаве $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ значительно увеличивается, по сравнению со сплавом $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$. Так, при температуре 400°C устойчивость аустенита в сплаве $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ 90 минут, а в сплаве $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ 27 минут, что выше на 3,3 раза. Тогда как при температуре 450°C устойчивость аустенита 48 и 2,2 минуты, соответственно различие в 21,8 раза.

Одной из возможных причин повышенной термической устойчивости БЗР сплава $\text{Ni}_{56}\text{Al}_{34}\text{Co}_{10}$ может быть затруднение образования фаз типа A_5B_3 (Ni_5Al_3) и A_2B (Ni_2Al) при введении кобальта. На это указывает и отсутствие подобных сверхструктур (Co_5Al_3 , Co_2Al , Co_3Al) в системе Co-Al по литературным данным.

Для двух исследуемых БЗР сплавов были построены зависимости температур прямого МП от температуры предварительного отжига (рис. 6). Полученные закономерности позволяют регулировать интервал рабочих температур ВТЭПФ для изделий из одного и того же исходного сплава. Это достигается за счет выбора режима предварительного стабилизирующего отжига.



а



б

Рисунок 6. Влияние температуры предварительного 5-часового отжига на температуры МП (M_H и M_K) в БЗР сплавах $Ni_{65}Al_{35}$ (а) и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ (б).

В пятой главе были исследованы мелкозернистые сплавы Co-Ni-Al, полученные методом спиннингования расплава.

После скоростной закалки на вращающийся стальной барабан образуется МЗ структура с размером зерна 0,5-4 мкм. При $T_{комн}$ в сплавах $Co_{38}Ni_{34}Al_{28}$, $Co_{37}Ni_{35}Al_{28}$ и $Co_{38}Ni_{35}Al_{27}$ присутствует $L1_0$ -мартенсит и аустенита с решеткой В2. Сплавы $Co_{37}Ni_{36}Al_{27}$ и $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$ находятся в $L1_0$ -мартенситном состоянии. Сплав $Co_{38}Ni_{32}Al_{30}$ оказался полностью аустенитным. По границам зерен в ряде сплавов выделилось небольшое количество γ -фазы с ГЦК решеткой.

Исследована структура БЗР сплавов после отжигов 200, 250, 300, 350, 450 и 550°C, 2 часа с помощью электронной микроскопии. Обнаружено, что при отжиге 450°C и выше происходит распад аустенита по реакции $B2 \rightarrow B2 + \gamma(ГЦК)$. Тогда как при помощи резистометрии этот распад фиксируется уже при 315°C

Определены температуры МП в БЗР сплавах Co-Ni-Al с помощью измерения электросопротивления в процессе нагрева и охлаждения в температурном интервале от -150 до 600 °C. Найдена зависимость температуры МП от содержания Ni и Co в сплаве. При постоянном содержании Al повышение концентрации Ni на 1 ат. % приводит к росту температур МП на (30 - 60)°C, но практически не влияет на температуру начала диффузионного распада аустенита (345±5)°C. В то же время, повышение концентрации Ni на 1 ат. % при постоянном

содержании Co увеличивает температуры МП на (60 - 80)°С, а температуру распада $B2 \rightarrow B2 + \gamma$ уменьшает на (20 - 30)°С.

Найдена температура перехода из парамагнитного состояния в ферромагнитное T_c . Обнаружено, что T_c растет на (20 - 27)°С при увеличении содержания Co на 1 ат.% ($Al = \text{const}$), а увеличение содержания Al на 1 ат.% (при $Co = \text{const}$) уменьшает T_c на (20 - 40)°С.

С помощью резистометрических и электронно-микроскопических исследований определены составы БЗР сплавов $Co_{38}Ni_{35}Al_{27}$, $Co_{37}Ni_{36}Al_{27}$ и $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$, в которых МП происходит при температурах выше 0°С, а переход из пара- в ферромагнитное состояние выше температуры начала обратного МП.

Для ленточного образца БЗР сплава $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$ было выполнено рентгеноструктурное исследование. На рентгенограмме присутствуют линии $L1_0$ мартенсита, остаточного аустенита с упорядоченной решеткой B2 (ОЦК) и γ -фазы с решеткой ГЦК на основе твердого раствора (Co, Ni). С помощью программы FullProf по методу Ритфелда были определены параметры решеток фаз $L1_0$ ($a = 3,84514 \text{ \AA}$, $c = 3,12327 \text{ \AA}$) и B2 ($a = 2,84736 \text{ \AA}$). Судя по количеству и интенсивности линий для γ -фазы, ее количество мало.

Классический ЭПФ проявляется при изгибной деформации в мартенситном состоянии в жидком азоте и отогреве.

Было проведено измерение дилатации БЗР ленточных образцов сплава $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$ при приложении внешнего поля (H от -7 до +7кЭ), направленного параллельно длине ленточки, для того чтобы оценить возможность проявления МУЭФП. Обнаружено, что приложение магнитного поля ведет к изменению длины ленты на $\pm 0,00015\%$ или $\lambda = \pm 1,5 \times 10^{-6}$, что на порядок меньше магнитострикции чистого Ni.

В работе была измерена магнитострикция аустенитного БЗР сплава $Co_{38}Ni_{32}Al_{30}$, так как в литературе отсутствуют данные для сплавов Co-Ni-Al. В магнитном поле (H от -7 до +7кЭ) его магнитострикция равна $\lambda = -4,5 \times 10^{-6}$, что в 8,9 раз меньше чистого Ni.

По результатам проведенного в настоящей работе эксперимента можно заключить, что в мелкозернистом состоянии в ленточном образце из БЗР сплава $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$ не удалось получить МУЭФП. Тем не менее в литературе есть сообщение, что у монокристалла сплава $Co_{37}Ni_{34}Al_{29}$ обнаружен МУЭФП порядка $\sim 0,06\%$. Это на

порядок выше магнитострикции чистого никеля.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ:

1. Выяснены 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 $210^\circ C$ при небольших скоростях нагрева (от 1 до $100^\circ C/мин$) 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 $Ni_{65}Al_{35}$ и $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$, 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 ($30 - 70^\circ C$).

4. Экспериментально найдены составы ферромагнитных БЗР сплавов ($Co_{38}Ni_{35}Al_{27}$, $Co_{37}Ni_{36}Al_{27}$ и $Co_{36}Ni_{36}Al_{28}$) с температурой начала обратного мартенситного превращения (A_n) выше $0^\circ C$ и имеющих температуру Кюри выше температуры A_n . 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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Особенности микроструктуры и процессов атомного упорядочения $B2 \rightarrow A_5B_3$, $B2 \rightarrow A_2B$ 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.
2. 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.
3. Валиуллин А.И. Исследование процессов упорядочения в быстрозакристаллизованных β -сплавах Ni-Al-X ($X = Co, Si, Cr$) резистометрическим методом / А. И. Валиуллин, С. В. Косицын, Н. В. Катаева // Известия академии наук. Серия физическая. – 2004. – Т. 68. – № 5. – С. 617-620.
4. 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, А. И. Валиуллин // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. – Т. 69. – №4. – С.558-561.
5. 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.
6. 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. – С.56-61.
7. Kataeva N.V. Formation of Ni_2Al and Ni_5Al_3 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.
8. Study of ferromagnetic Co-Ni-Al alloys with thermoelastic $L1_0$ -martensite / A. I. Valiullin, S. V. Kositsin, I. I. Kositsina, N. V. Kataeva, V. A. Zavalishin // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – V. 438-440. – P. 1041-1044.
9. Катаева Н.В. Структурные особенности распада с образованием сверхструктур Ni_5Al_3 и Ni_2Al при изотермических выдержках быстрозакристаллизованного $L1_0$ -сплава $Ni_{65}Al_{35}$ / Н. В. Катаева, С. В. Косицын,

А. И. Валиуллин // Известия РАН. Серия физическая. – 2006. – Т. 70. – № 7. С. 971-973.

10. 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.

11. 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 // Физика металлов и металловедение. – 2006. – Т. 102. – № 4. – С. 418-432.

12. Исследование микрокристаллических сплавов на основе моноалюминида никеля с высокотемпературным термоупругим мартенситным превращением. 2. Построение изотермических диаграмм распада пересыщенного β -твердого раствора сплавов Ni₆₅Al₃₅ и Ni₅₆Al₃₄Co₁₀ / С. В. Косицын, А. И. Валиуллин, Н. В. Катаева, И. И. Косицына // Физика металлов и металловедение. – 2006. – Т. 102. – № 4. – С. 433-437.

13. Stabilization of high-temperature shape memory effect in functional Ni-Al-Co martensitic alloys / A. I. Valiullin, I. I. Kositsina, S. V. Kositsin, N. V. Kataeva // Mater. Sci. Eng. A. – 2008. – V. 481-482. – P. 551-554.

14. Катаева Н.В. Влияние распада пересыщенного β -твердого раствора в микрокристаллических сплавах Ni₆₅Al₃₅ и Ni₅₆Co₁₀Al₃₄ на обратимость мартенситного превращения / Н. В. Катаева, А. И. Валиуллин, С. В. Косицын // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 107. – № 3. – С. 278-286.

15. 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.

16. Пат. RU 2296178 С1, МПК С22F 1/10. Сплав с высокотемпературным эффектом памяти формы и способ его термической обработки / Косицын С.В., Катаева Н.В., Валиуллин А.И., Косицына И.И. – 2005129379/02. – Заявлено 20.09.2005. – Опубл.27.03.2007. – Бюл. №9. – Приоритет 20.09.2005.

17. О магнитоуправляемой дилатации микрокристаллических сплавов Co-Ni-Al с эффектом памяти формы / А. И. Валиуллин, В. В. Сагарадзе, В. А. Завалишин, Н. В. Катаева // Тезисы докладов 54 Международной конференции «Актуальные проблемы прочности». – 2013. – Стр.180.

18. Образование мартенсита 14М в микрокристаллических сплавах на основе Ni-Al / А. И. Валиуллин, В. В. Сагарадзе, Н. В. Катаева, В. И. Воронин // Тезисы докладов XIII Международной конференции «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов». – 2014. – Стр.86.

Отпечатано на Ризографе ИФМ УрО РАН тираж 100 экз. заказ № 19.

Объем 1 п.л. Формат 60×84 1/16.

620990 г. Екатеринбург, ГСП-170, ул. С.Ковалевской, 18.