

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет
Кафедра физики металлов (КФМ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, профессор
О. Н. Чайковская
« 08 » августа 2020 г.



МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ В
СОСТАРЕННЫХ ПОД НАГРУЗКОЙ В МАРТЕНСИТЕ МОНОКРИСТАЛЛАХ
ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА NiFeGaCo**

по основной образовательной программе подготовки магистра
направление подготовки 03.04.02 – Физика

Тохметова Аида Бауыржановна

Руководитель ВКР
д-р физ.-мат. наук, доцент,
Е.Ю. Панченко
подпись
« 08 » августа 2020 г.

Автор работы
студент группы № 051811
А.Б. Тохметова
подпись

Томск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Термоупругие мартенситные превращения в ферромагнитных сплавах	8
1.1 Основные закономерности мартенситных превращений в ферромагнитных сплавах	8
1.2 Кристаллография термоупругих мартенситных превращений в сплавах NiFeGaCo	11
1.3 Основы термодинамического описания мартенситных превращений.....	14
1.4 Особенности проявления неупругой обратимой деформации в сплавах с термоупругими мартенситными превращениями	17
1.4.1 Механизм одностороннего и двустороннего эффекта памяти формы в циклах охлаждение/нагрев	18
1.4.2 Функциональные свойства сплавов с термоупругими мартенситными превращениями в циклах нагрузка/разгрузка	20
1.5 Влияние термических и термомеханических обработок на термоупругие мартенситные превращения.....	23
2 Методика эксперимента.....	28
3 Закономерности формирования функциональных свойств в состаренных под нагрузкой в мартенсите монокристаллах ферромагнитного сплава Ni ₄₉ Fe ₁₈ Ga ₂₇ Co ₆	33
3.1 Влияние режима старения в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой вдоль [110] _{B2} -направления на двусторонний эффект памяти формы в закаленных монокристаллах сплава Ni ₄₉ Fe ₁₈ Ga ₂₇ Co ₆	33
3.2 Эффект ферроэластичности и его циклическая стабильность в состаренных в мартенситном состоянии под нагрузкой закаленных монокристаллах сплава Ni ₄₉ Fe ₁₈ Ga ₂₇ Co ₆ , ориентированных вдоль [001] _{B2} -направления	40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	50
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	52

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, СОКРАЩЕНИЙ, ТЕРМИНОВ

МП – мартенситное превращение

СМН – старение в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой

ДЭПФ – двусторонний эффект памяти формы

ФЭ – ферроэластичность

ЭПФ – эффект памяти формы

СЭ – сверхэластичность

ТО – термическая обработка

ТМО – термомеханическая обработка

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Актуальность данной работы связана с научным и практическим интересом исследователей в изучении термоупругих мартенситных превращений (МП) на ферромагнитных сплавах Гейслера, которые в современных технологиях могут найти широкое применение в качестве преобразователей тепловой и магнитной энергии в механическую работу – генераторы, датчики, механизмы связи, манипуляторы, терморегуляторы, предохранители и т. д. Сплавы Гейслера на основе NiFeGa(Co) – одни из самых перспективных ферромагнитных материалов с термоупругим МП, в которых обратимые изменения размеров и формы монокристалла можно вызвать изменением температуры, воздействием внешних напряжений и магнитного поля [1]. Данные сплавы испытывают многостадийные B2(L2₁)–10M/14M–L1₀ МП, которые при деформации сжатием проявляют обратимую деформацию величиной до -6,2 %, при растяжении до +13,5 % [2]. Большинство исследований выполнено на монокристаллических образцах, т. к. исследования на поликристаллических образцах показали, что развитие термоупругих МП под нагрузкой сопровождается их разрушением по границам зерен [1].

Известно, что для управления функциональными и механическими свойствами материалов используются различные термомеханические обработки [3]. Для улучшения функциональных свойств монокристаллов сплавов Гейслера CoNiGa, CoNiAl, NiFeGaCo в последнее время используют термомеханическую обработку – старение в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой (СМН), которая базируется на эффекте стабилизации кристаллов мартенсита [4 – 7]. СМН приводит к повышению характеристических температур МП (M_s , M_f , A_s , A_f), созданию необходимых условий для проявления двустороннего эффекта памяти формы (ДЭПФ) за счет ориентированного роста мартенсита при охлаждении/нагреве без приложения внешних напряжений и ферроэластичности (ФЭ) за счет переориентации стабилизированного варианта мартенсита в циклах нагрузка/разгрузка. Физическая причина стабилизации мартенсита при выдержке под нагрузкой состоит в происходящих в материале диффузионных процессах, которые связаны с перераспределением точечных дефектов и атомов разного сорта в соответствии с симметрией и внутренней двойниковой структурой мартенсита. Увеличить эффективность СМН возможно за счет увеличения времени выдержки и скорости протекания диффузионных процессов посредством повышения температуры и внешнего напряжения при старении. Поэтому актуальным вопросом является исследование влияния различных режимов СМН на закономерности проявления функциональных свойств в монокристаллах ферромагнитного сплава Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆ (ат. %), что является целью настоящей работы.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- Поиск и отработка режимов старения в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой вдоль $[110]_{B2}$ -направления в условиях сверхэластичности на монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$;
- Выяснение условий проявления двустороннего эффекта памяти формы вдоль различных кристаллографических направлений после проведения старения в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой вдоль $[110]_{B2}$ -направления на монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$;
- Исследование эффекта ферроэластичности в зависимости от температуры испытания в циклах нагрузка/разгрузка вдоль $[001]_{B2}$ -направления при сжатии и циклической стабильности ферроэластичности в состаренных в мартенситном состоянии монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$.

Для решения поставленных в работе задач выбраны закаленные от $T = 1448$ К, 1 час монокристаллы сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ с последующим СМН вдоль $[110]_{B2}$ -направления. Для изучения ДЭПФ и ФЭ в монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ была выбрана $[001]_{B2}$ -ориентация с максимальным теоретическим значением деформации решетки $\varepsilon_0 = -6,2$ % при деформации сжатием и $\varepsilon_0 = +13,5$ % при деформации растяжением.

Научная новизна работы

1. Впервые на монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ разработан режим старения в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой вдоль $[110]_{B2}$ -направления в циклах нагрузка/разгрузка, который приводит к развитию двустороннего эффекта памяти формы с величиной обратимой деформации $\varepsilon = +(9,0 \pm 0,3)$ %.

2. Выяснено, что в монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ повышение температуры и величины сжимающих напряжений старения в мартенсите приводит к увеличению обратимой деформации при проявлении двустороннего эффекта памяти формы от $+7,0$ до $+9,0$ %, наблюдению взрывоподобного превращения, сдвигу характеристических температур МП в область высоких, повышению работы W , которую может совершить образец в циклах охлаждение/нагрев при проявлении двустороннего эффекта памяти формы, от $0,004$ до $0,14$ Дж/г.

3. Впервые на монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$, состаренных под нагрузкой в мартенситном состоянии, получена большая обратимая деформация $\varepsilon = -(14,8 \pm 0,3)$ % вдоль $[001]_{B2}$ -направления при проявлении эффекта ферроэластичности. Показано, что закаленные монокристаллы демонстрируют достаточно высокую циклическую стабильность ферроэластичности при нагрузке/разгрузке.

4. Исследована температурная зависимость ферроэластичности в состаренных в мартенситном состоянии при $T = 423$ К под нагрузкой $\sigma = 450$ МПа монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$. Показано, что ферроэластичность наблюдается в широком температурном интервале от 300 до 343 К с максимальной величиной обратимой деформации.

Научно-практическая значимость работы. Научная значимость данных исследований заключается в возможности использования результатов работы для развития теории МП и для дальнейших исследований влияния СМН на характеристические температуры и функциональные свойства материалов. Практическая значимость связана с возможностью применения ферромагнитных материалов при изготовлении различных исполнительных устройств (актуаторов), датчиков, микроклапанов, генераторов и т. д. При разработке данных материалов важное внимание имеют такие параметры как величина обратимой деформации, термического и механического гистерезиса, уровень критических напряжений образования мартенсита, температурный интервал наблюдения сверхэластичности и ФЭ, и их циклической стабильности.

В работе использованы результаты, полученные в ходе выполнения проекта в рамках Программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета и гранта Российского научного фонда № 20-19-00153.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Закономерности влияния режима старения в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой вдоль $[110]_{B2}$ -направления в течение 1 часа на характеристики двустороннего эффекта памяти формы вдоль $[001]_{B2}$ -направления в монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$. С ростом температуры старения от $T_{СМН1} = 373$ К до $T_{СМН2} = 423$ К и напряжений от $\sigma_{СМН1} = 300$ МПа до $\sigma_{СМН2} = 450$ МПа в циклах охлаждение/нагрев наблюдается: увеличение величины обратимой деформации до +9,0 %, уменьшение температурных интервалов прямого и обратного превращения до $\Delta_1 = \Delta_2 \rightarrow 0$, повышение характеристических температур термоупругих $B2-L1_0$ мартенситных превращений на 55 – 60 К и работы, которую может совершать монокристалл при проявлении двустороннего эффекта памяти формы, почти в 30 раз.

2. Экспериментально установленные условия для наведения больших обратимых деформаций $\varepsilon_{обр} = -(14,8 \pm 0,3)$ % вдоль $[001]_{B2}$ -направления при сжатии в широком температурном интервале от 203 до 373 К в циклах нагрузка/разгрузка с последующим нагревом за счет старения закаленных монокристаллов сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ в мартенситном состоянии при температуре $T_{СМН2} = 423$ К, 1 час под действием сжимающих напряжений $\sigma_{СМН2} = 450$ МПа вдоль $[110]_{B2}$ -направления.

3. Экспериментально установленная зависимость ферроэластичности с величиной обратимой деформации $(-13,0 \div -14,8) \%$ вдоль $[001]_{B2}$ -направления при деформации сжатием от температуры испытания в интервале от 300 до 343 К, наблюдение двухстадийных кривых течения в температурном интервале развития МП (343 – 373 К) с обратным эластокалорическим эффектом на первой стадии в состаренных в мартенситном состоянии под нагрузкой ($T_{CMH2} = 423$ К, 1 час, $\sigma_{CMH2} = 450$ МПа) монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$.

Апробация работы. По результатам магистерской диссертации опубликовано 14 научных работ: 2 статьи, входящих в базы данных Web of Science и ВАК, 12 публикаций в сборниках научных трудов и материалов всероссийских и международных научных конференций:

Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», (г. Томск, 2017); XVI Российская научная студенческая конференция «Физика твердого тела», (г. Томск, 2018); 11-й Европейский симпозиум по мартенситным превращениям ESOMAT 2018, (г. Метц, Франция, 2018); III Международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы», (г. Челябинск, 2018); Международная конференция «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения», (г. Томск, 2018); XVI Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2019); Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения», (г. Томск, 2019); Международная конференция по ферромагнитным сплавам с памятью формы, (г. Прага, Чехия, 2019); Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», (г. Томск, 2019); XVI Российская научная студенческая конференция «Физика твердого тела», (г. Томск, 2020).

1 Термоупругие мартенситные превращения в ферромагнитных сплавах

1.1 Основные закономерности мартенситных превращений в ферромагнитных сплавах

Исследование мартенситных превращений (МП) началось с наблюдения пластинчатых областей в сталях при закалке от высокой температуры, в которых произошла перестройка атомов из гранецентрированной (ГЦК) решетки в объемцентрированную (ОЦК) тетрагональную. Такая структура называется мартенситом в честь впервые наблюдавшего ее немецкого исследователя Мартенса [1].

В 1948 году академик Г. В. Курдюмов и доктор физико-математических наук Л. Г. Хандрос на сплавах CuAlNi и CuSn обнаружили обратимое термоупругое МП. Они установили, что при охлаждении и нагреве в твердых телах могут наблюдаться бездиффузионные фазовые переходы 1-го рода, т. е. при превращении происходит скачкообразное изменение энтропии и объема. Изменение структуры металлов и сплавов происходит за счет кооперативного сдвига атомов в новое положение на расстояния меньше межатомного [8]. При этом сохраняется соответствие между узлами исходной и новой решетки. Материал, который испытывает изменение типа кристаллической решетки, может находиться в аустенитном, мартенситном и смешанном состояниях. Аустенит является высокотемпературной фазой, мартенсит – низкотемпературной фазой. Мартенсит, как правило, имеет решетку с более низкой симметрией, чем аустенит. В смешанном состоянии присутствуют и аустенит, и мартенсит.

Для кооперативного движения атомов при МП необходимо условие когерентности межфазной границы решеток аустенита и мартенсита [9]. Межфазная граница является когерентной, если атомные ряды и плоскости решеток не прерываются, а меняют свое направление. Во время термоупругого МП происходит рост кристалла мартенсита посредством перемещения границы раздела (межфазной границы) – плоскости габитуса, которая ориентирована определенным образом относительно решеток исходной и мартенситной фаз (рисунок 1.1).

МП наблюдается в чистых металлах и в сплавах на их основе, например – CuAl , FeNi , FeMn , TiNi , AuCd , CoNi и др. При охлаждении материала происходит прямое МП, которое сопровождается выделением теплоты (экзотермический процесс) (рисунок 1.2). Обратное МП наблюдается при нагреве и сопровождается эндотермическим процессом, т. е. поглощением теплоты. МП сопровождается термическим гистерезисом ΔT , который характеризуется температурами начала и конца прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) превращения [9].

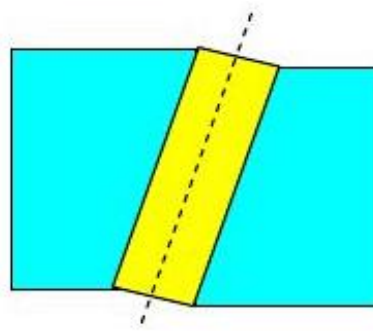


Рисунок 1.1 – Плоскость раздела между двух фаз при мартенситном превращении (плоскость габитуса) [9].

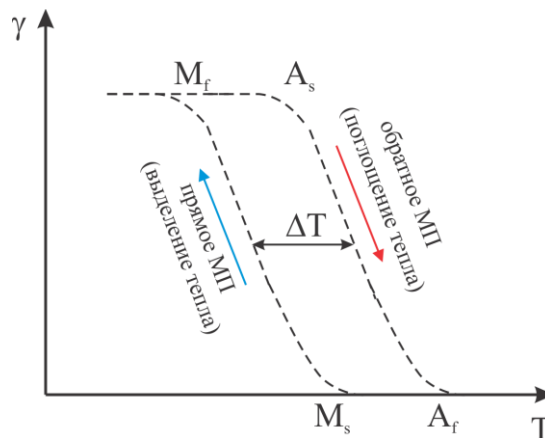
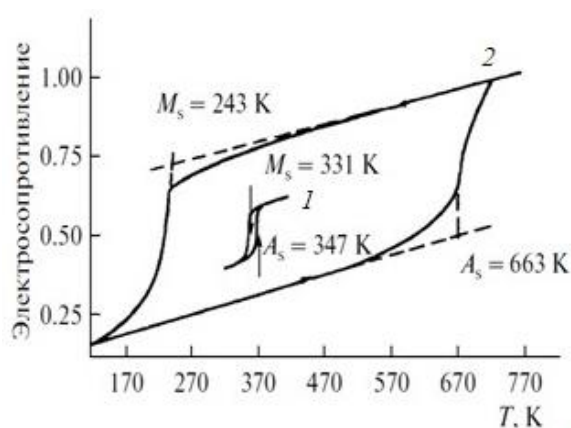


Рисунок 1.2 – Схема зависимости объемной доли мартенсита от температуры при прямом и обратном мартенситных превращениях.

Механизм роста кристаллов мартенсита при МП под воздействием температуры происходит следующим образом. При охлаждении превращение начинается спонтанно при некоторой температуре начала прямого МП (M_s) – зарождается структура мартенсита в аустените. Затем по мере понижения температуры до температуры конца начала МП (M_f) все больший объем материала превращается в мартенсит, в большинстве случаев без внешней нагрузки образовывается до 24 вариантов ориентировки мартенситной фазы, при которой не наблюдается макроскопического изменения размеров образца (самоаккомодация). Изменение размеров, в этом случае, можно наблюдать за счет приложения внешней нагрузки, при этом количество кристаллографических вариантов мартенсита может существенно снижаться до одного. При обратном МП атомы возвращаются в исходную фазу по тем же путям, по которым они двигались при прямом МП [10]. Нагрев до температуры начала обратного МП – A_s приводит к уменьшению ламелей мартенсита и/или зарождению кристаллов аустенита. При температуре A_f заканчивается обратное МП, материал полностью

или частично возвращается в исходную фазу аустенит, что приводит к наблюдению монокристалла того же размера и формы, что и до МП.

МП могут быть термоупругими и нетермоупругими. При термоупругом МП приспособление кристаллов низкотемпературной фазы и матрицы характеризуется полностью обратимым характером. При прямом превращении под нагрузкой наблюдается зарождение и последующий рост кристаллов мартенсита с изменением размера образца, появившиеся первыми кристаллы мартенсита могут расти за счет соседних областей, а при обратном превращении полностью восстанавливается структура и форма исходного образца. При термоупругом превращении возникающие упругие напряжения сохраняются и способствуют протеканию обратного МП при повышении температуры. Сила трения для движения межфазных границ мала и гистерезис между прямым и обратным МП в этом случае невелик [11]. Например, в сплавах $Au_{52,7}Cd_{47,5}$ гистерезис составляет $\Delta T = A_f - M_s \approx 20$ К, обозначенный на рисунке 1.3 как кривая – 1 [1].



1 – кривая $Au_{52,7}Cd_{47,5}$ при термоупругом;

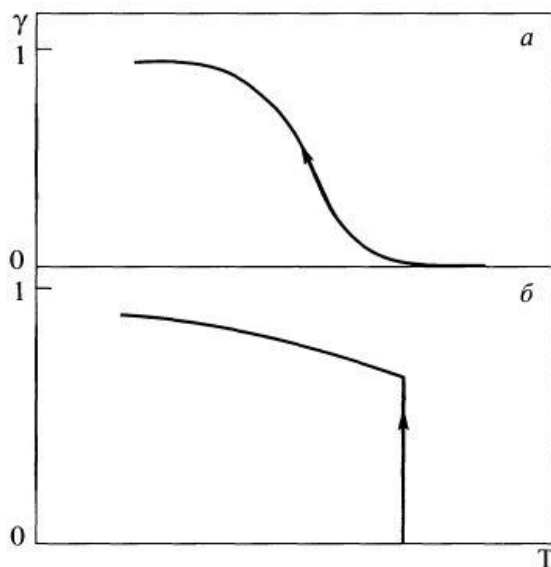
2 – кривая $Fe_{70}Ni_{30}$ при нетермоупругом мартенситном превращении.

Рисунок 1.3 – Кривые зависимости электросопротивления от температуры при термоупругом и нетермоупругом мартенситном превращении [1].

При нетермоупругом характере прямое превращение характеризуется мгновенным ростом и образованием кристаллов мартенсита с дислокациями, двойниками и дефектами упаковки до своих конечных размеров, и последующее превращение протекает лишь путем образования новых кристаллов. При обратном превращении происходит переход кристаллов мартенсита в исходную фазу путем зарождения кристаллов аустенита внутри кристаллов мартенсита и их дальнейшего роста [9]. В этом случае исходная фаза содержит высокую плотность дислокаций, которая говорит о том, что кристалл не возвращается в первоначальное состояние. Нетермоупругое МП сопровождается широким термическим

гистерезисом за счет пластической деформации вблизи поверхности раздела фаз, которая препятствует легкому движению межфазных границ. Например, в сплавах $Fe_{70}Ni_{30}$ термический гистерезис составляет $\Delta T \approx 400$ К, на рисунке 1.3 обозначенный как кривая – 2 [1].

Существует несколько разновидностей кинетики МП (рисунок 1.4) [12].



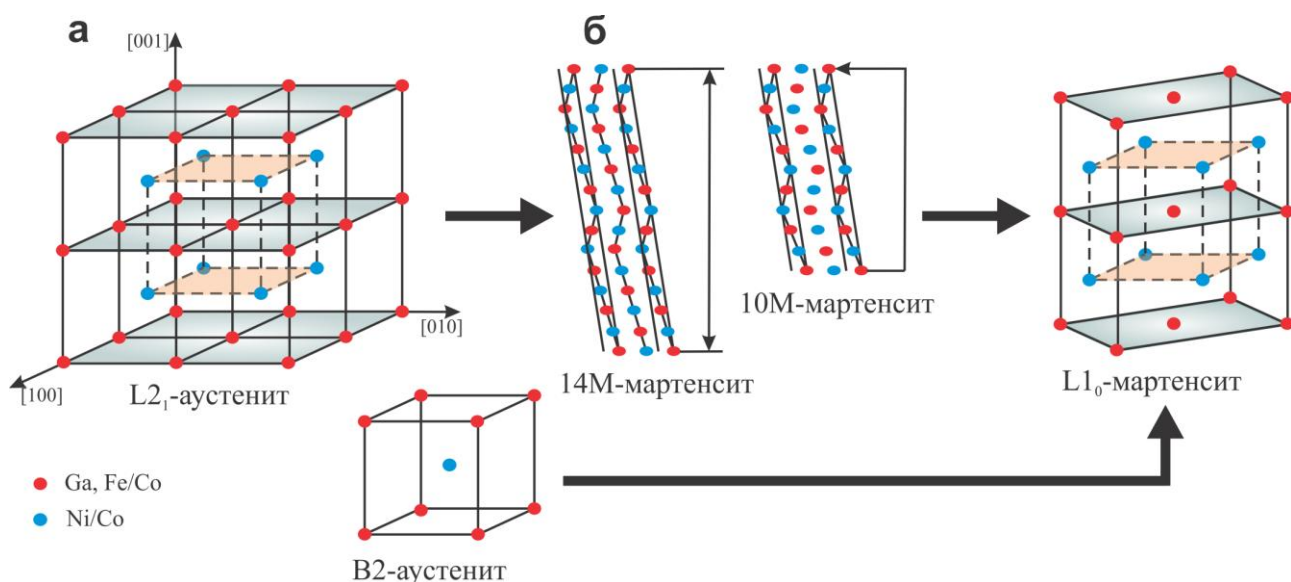
а – атермическая; б – взрывная.

Рисунок 1.4 – Разновидности кинетики мартенситного превращения [12].

Атермическая кинетика (рисунок 1.4 а) характеризуется тем, что при понижении температуры значение мартенситной фазы γ фиксируется, как только достигнуто новое значение температуры, и не меняется при дальнейшей изотермической выдержке. При достижении некоторой температуры иногда наблюдается резкий изотермический скачок γ при постоянстве температуры среды. Такое скачкообразное изменение называют взрывной кинетикой МП (рисунок 1.4 б), и нередко взрыв сопровождается слышимым щелчком.

1.2 Кристаллография термоупругих мартенситных превращений в сплавах NiFeGaCo

Как уже упоминалось в подразделе 1.1, при МП в сталях наблюдалась перестройка атомов из ГЦК в ОЦК тетрагональную решетку [1]. В ферромагнитных монокристаллах сплава NiFeGaCo, исследуемых в данной работе, происходит перестройка из ОЦК в тетрагональную ГЦК решетку (рисунок 1.5). При МП в данных сплавах можно наблюдать следующую последовательность: $L2_1(B2)$ –10/14M– $L1_0$. $L2_1$ - или $B2$ -структура является высокотемпературной фазой, которую можно представить в виде ОЦК решетки (рисунок 1.5 а) [13 – 15].



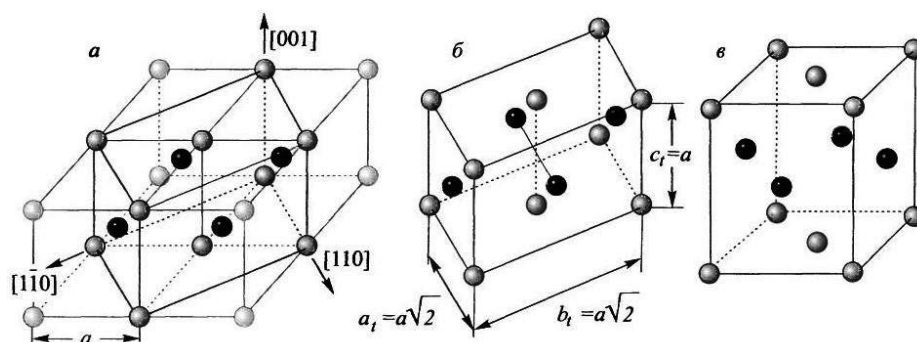
а – B₂-, L₂₁-структура аустенит; б – слоистые модулированные 10/14M- и L₁₀-структуры мартенсита с тетрагональной решеткой.

Рисунок 1.5 – Элементарные ячейки кристаллических структур при мартенситном превращении (L₂₁(B₂)–10/14M–L₁₀ и B₂–L₁₀) в сплавах NiFeGa(Co) [15].

При охлаждении монокристаллы NiFeGa(Co) с L₂₁-структурой, могут испытывать межмартенситные переходы через слоистый модулированный 10/14M-мартенсит, затем в L₁₀-тетрагональный мартенсит, тогда как из B₂-структуры МП происходит сразу в L₁₀-мартенсит (рисунок 1.5 б).

В высокотемпературной L₂₁-структуре атомы Ni располагаются в центре элементарных ячеек, атомы Fe и Ga образуют упорядоченное расположение на узлах решетки. Атомы Co (радиус 0,1252 нм) занимают позиции Ni (0,1246 нм) и Fe (0,1274 нм), т. к. имеют близкий радиус, тогда как радиус Ga составляет 0,1353 нм [16]. В B₂-структуре атомы Ni образуют одну подрешетку, а атомы Fe и Ga – расположены в узлах решетки неупорядоченно. Температура перехода «порядок-беспорядок» из L₂₁-структуры в B₂ составляет T ~ 975 К.

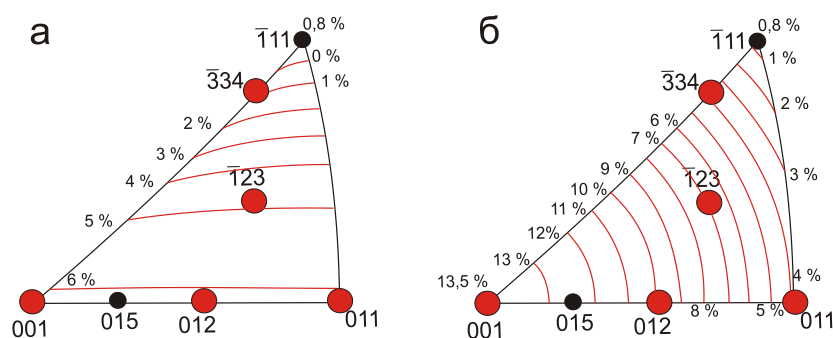
С помощью кристаллографической теории МП и построения Бейна [1, 11, 17] при известных параметрах решетки аустенитной и мартенситной фаз можно рассчитать деформацию решетки (рисунок 1.6).



а – четыре элементарных ячейки структуры B2 с выделенной тетрагональной ячейкой;
 б – тетрагональная ячейка до деформации; в – элементарная ячейка структуры L10 тетрагональной сингонии после дополнительной деформации.

Рисунок 1.6 – Схема перехода B2–L10 [12].

При B2–L10 переходе после разбиения исходной ОЦК кристаллографической B2-решетки с параметром a на четыре тетрагональные гранецентрированные ячейки (рисунок 1.6 а, б) после деформации получаем вид гранецентрированной тетрагональной ячейки структуры L10 (рисунок 1.6 в) [12]. Такой переход, наблюдаемый в интерметаллидах CuZn, NiAl, AuCd и др., осуществляется как МП. Используя экспериментальные значения параметров решеток B2-фазы $a = 0,288$ нм (для L21-фазы $a = 2 \cdot a_{B2}$) и L10-фазы $a = 0,381$ нм, $c = 0,327$ нм, можно рассчитать матрицу, которая описывает переход решетки аустенита в решетку мартенсита. В работе [16] были проведены расчеты деформации решетки при B2(L21)–L10 МП при деформации растяжением и сжатием вдоль различных кристаллографических направлений (рисунок 1.7 а, б).



а – при деформации сжатием; б – при деформации растяжением.

Рисунок 1.7 – Зависимость теоретически рассчитанной деформации решетки при B2(L21)–L10 мартенситных превращениях от ориентации в монокристаллах NiFeGaCo при сжатии и растяжении [16].

Результаты теоретически рассчитанной деформации решетки ϵ_0 при условии моно-B2 в моно-L1₀, деформация ϵ_{CVP} при образовании сдвойникового варианта L1₀-мартенсита и его последующего раздвойникового $\epsilon_{CVP+detw}$ при превращениях L2₁(B2)–10/14M–L1₀ вдоль [110]- и [001]-направлений представлены в таблице 1.1 [16].

Таблица 1.1 – Теоретически рассчитанные деформации решетки ϵ_0 , ϵ_{CVP} , $\epsilon_{CVP+detw}$ при L2₁(B2)–10/14M–L1₀ мартенситных превращений в монокристаллах сплава NiFeGaCo [16].

Ориентация	Структура мартенсита	Деформация сжатием			Деформация растяжением		
		ϵ_{CVP} , %	$\epsilon_{CVP+detw}$, %	ϵ_0 , %	ϵ_{CVP} , %	$\epsilon_{CVP+detw}$, %	ϵ_0 , %
[001]	L1 ₀	-6,2	-6,2	-6,2	+6,27	+14,46	+13,5
[110]	L1 ₀	-3,06	-6,2	-6,2	+4,11	+4,11	+4,1

Развитие МП при деформации растяжением вдоль [001]-направления в монокристаллах NiFeGaCo сопровождается максимальной деформацией +13,5 % [16]. При деформации сжатием вдоль того же направления максимальная теоретическая деформация составляет -6,2 %. Такое же значение деформации при сжатии имеют [110]-монокристаллы сплава NiFeGaCo, вдоль которого, в отличие от [001]-направления, максимальная теоретическая деформация достигается с учетом образования сдвойникованной структуры ϵ_{CVP} и его последующего раздвойникового ϵ_{detw} , т. е. $\epsilon_0 = \epsilon_{CVP} + \epsilon_{detw} = -6,2$ %. А при растяжении вдоль [110]-направления значение обратимой деформации в три раза меньше и вклад раздвойникового отсутствует.

1.3 Основы термодинамического описания мартенситных превращений

С помощью изучения температурной зависимости свободных энергий Гиббса исходной аустенитной G_A и мартенситной G_M фаз можно проанализировать термодинамику МП (рисунок 1.8).

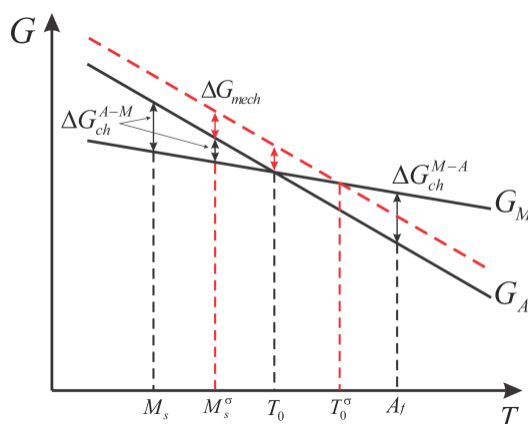


Рисунок 1.8 – Ветви химической свободной энергии аустенита G_A и мартенсита G_M .

В данном случае рассмотрим МП, которое реализуется за счет охлаждения и последующего нагрева в свободном состоянии. На рисунке 1.8 (черные линии) T_0 – температура химического равновесия фаз, при которой $G_A = G_M$. Если $T < T_0$, то свободная энергия Гиббса мартенсита G_M ниже, чем аустенита G_A , т. е. при таких температурах мартенситу выгоднее существовать. Однако МП начинается только при температуре $M_s < T_0$, поскольку для того, чтобы началось МП необходимо, чтобы изменение химической составляющей свободной энергии ΔG_{ch}^{A-M} превышало нехимическую составляющую ΔG_{nonch}^{A-M} на единицу объема вещества. Тогда условие для начала МП можно записать следующим образом [9]:

$$\Delta G^{A-M}(T) = -\Delta G_{ch}^{A-M} + \Delta G_{nonch}^{A-M} = 0, \quad (1.1)$$

где ΔG^{A-M} – разность свободных энергий фаз. Обратное превращение мартенсита в аустенит начинается при температуре $A_s > T_0$.

При $T > M_s$ можно МП вызвать за счет приложения напряжений (рисунок 1.8 – красный пунктир). Под действием приложенных напряжений путем таких же процессов зарождения и дальнейшего роста, что и при влиянии температуры, образуется мартенсит напряжения. В этом случае самоаккомодирующей структуры мартенсита не наблюдается, при приложении нагрузки происходит рост благоприятно ориентированного варианта мартенсита к внешней нагрузке. При МП под нагрузкой разность свободных энергий между аустенитом и мартенситом может быть записана как [17]:

$$\Delta G^{A-M}(T, \sigma) = -\Delta G_{ch}^{A-M} + \Delta G_{nonch}^{A-M} - \Delta G_{mech}^{A-M}, \quad (1.2)$$

где ΔG_{mech}^{A-M} – дополнительная механическая движущая сила превращения.

Как показано на рисунке 1.8 с ростом напряжений G_A , обозначенная пунктирной линией, смещается. В свободном состоянии при M_s МП идет за счет химической движущей силы, когда $\Delta G_{ch}^{A-M} = \Delta G_{nonch}^{A-M}$. При развитии МП под нагрузкой при $M_s^\sigma > M_s$, ΔG_{mech}^{A-M} и ΔG_{ch}^{A-M} совершающей работу против ΔG_{nonch}^{A-M} . После снятия нагрузки происходит обратное превращение.

Помимо температуры и внешних механических напряжений в ферромагнитных сплавах на проявление МП может влиять магнитное поле (рисунок 1.9).

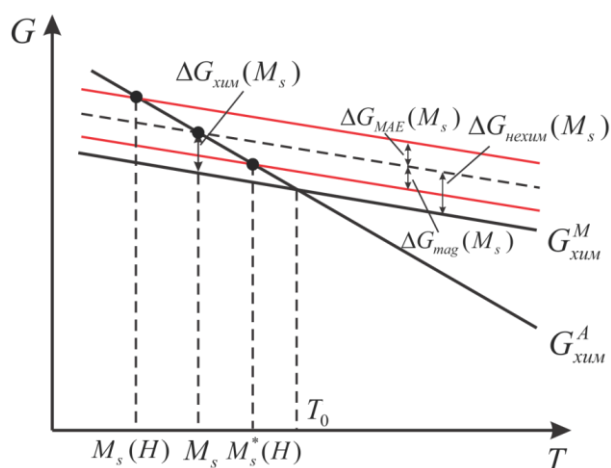


Рисунок 1.9 – Зависимость энергий Гиббса мартенситной G_{ch}^M и аустенитной фаз G_{ch}^A от температуры в присутствии и без магнитного поля [17].

Условие для начала МП с учетом вклада магнитной энергии запишется как [18]

$$\Delta G^{A-M}(T, \sigma, H) = -\Delta G_{ch}^{A-M} + \Delta G_{nonchl}^{A-M} - \Delta G_{mech}^{A-M} - \Delta G_{mag}^{A-M} + \Delta G_{MAE}^{A-M}, \quad (1.3)$$

где ΔG_{mag}^{A-M} – разница намагниченности насыщения исходной и конечной фаз, т. е. энергия Зеемана, ΔG_{MAE}^{A-M} – разница энергий магнитокристаллической анизотропии аустенита и мартенсита. В сплавах, где намагниченность аустенита выше, чем мартенсита, энергия Зеемана обеспечивает вклад, аналогичный механической работе по преодолению разницы в химических энергиях между фазами [19 – 22]. Поэтому, в уравнении (1.3) перед членом ΔG_{mag}^{A-M} , как и перед ΔG_{mech}^{A-M} , стоит знак минус. Положительный знак перед ΔG_{MAE}^{A-M} предполагает, что энергия магнитокристаллической анизотропии является одним из видов запасенной энергии.

Когда $\Delta G_{MAE}^{A-M} - \Delta G_{mag}^{A-M} > 0$ свободная энергия мартенситной фазы повышается, происходит стабилизация аустенита, температуры $T_0(H)$ и M_s при МП уменьшаются (рисунок 1.9). Так как аустенит является стабильной фазой, то прямое МП не может быть вызвано приложением магнитного поля при $T > A_f$. Если $\Delta G_{MAE}^{A-M} - \Delta G_{mag}^{A-M} < 0$, то смещение будет происходить в сторону уменьшения свободной энергии Гиббса мартенсита, температуры $T_0(H)$ и $M_s(H)$ будут выше температур T_0 и M_s . При условии $\Delta G_{MAE}^{A-M} - \Delta G_{mag}^{A-M} < 0$ МП может быть активировано приложением магнитного поля. Отвод магнитного поля приведет к обратному переходу из мартенсита в аустенит.

Термоупругие МП можно реализовать во многих металлах и сплавах [16, 19, 20], и обеспечить полное восстановление размеров образца и, следовательно, играют основную роль в проявлении таких эффектов как эффект памяти формы и сверхэластичности. Ярким представителем сплавов, обладающие данными функциональными свойствами являются ферромагнитные сплавы Гейслера – интерметаллическое соединение с химической формулой X_2YZ (NiMnGa, CoNiGa, CoNiAl, NiFeGa(Co)) [21].

1.4 Особенности проявления неупругой обратимой деформации в сплавах с термоупругими мартенситными превращениями

В кристаллах с термоупругими МП, можно наблюдать 5 типов кривых зависимости «напряжение-деформация», которым соответствуют различные механизмы деформации (рисунок 1.10).

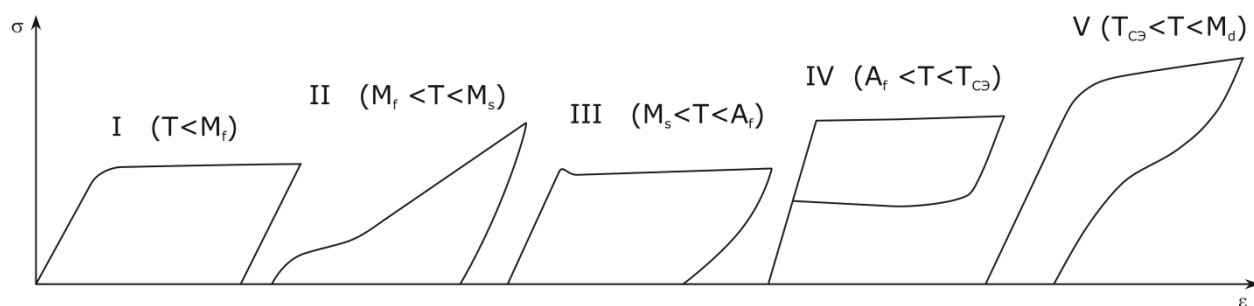


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение кривых зависимости σ - ϵ в пяти температурных интервалах в сплавах с термоупругим мартенситным превращением.

В интервале температур I ($T < M_f$) в кристаллах наблюдается только мартенситная фаза. После упругой деформации мартенсита деформация развивается путем перемещения двойниковых границ внутри кристаллов мартенситной фазы и происходит рост кристаллографических вариантов мартенсита с максимальными значениями факторов Шмида.

В интервале температур II ($M_f < T < M_s$) под нагрузкой происходит рост ранее образовавшегося мартенсита и возникновение новых кристаллов мартенситной фазы. Деформация происходит по такому же механизму, как и в интервале I.

При снятии нагрузки обратного превращения в интервалах температур I и II не происходит, наблюдается остаточная деформация. При нагреве выше A_f деформация исчезает за счет обратного МП и наблюдается эффект памяти формы (ЭПФ), который заключается в возврате к первоначальной форме при нагреве после предварительной деформации. В этом же интервале температур ($T < M_f$, $M_f < T < M_s$) после специальной

термомеханической обработки возможно наблюдение такого эффекта, как ферроэластичность (ФЭ) – явление восстановления первоначальной формы деформированного сплава в мартенситном состоянии за счет обратимой переориентации кристаллов мартенсита вследствие движения их двойниковых границ раздела при снятии нагрузки, вызвавшей деформацию [20].

В интервале температур III ($M_s < T < A_f$) под действием нагрузки сначала идет упругая деформация исходной (высокотемпературной) фазы, далее деформация развивается посредством роста под нагрузкой варианта мартенсита с максимальными значениями факторов Шмида, т. е. под действием напряжения наблюдается ориентированный рост мартенситных кристаллов. Однако в интервале температур III мартенсит термодинамически стабилен, поэтому при снятии нагрузки имеет место остаточная деформация, которая исчезает при нагреве до $T > A_f$.

В температурном интервале IV наблюдается эффект сверхэластичности (СЭ). Эффект связан с возникновением под нагрузкой кристаллов мартенсита из аустенита и при снятии нагрузки их обратным превращением в высокотемпературную фазу, т. к. в данном температурном интервале мартенсит без нагрузки термодинамически нестабилен.

В интервале температур V ($T_{CЭ} < T < M_d$) развитие МП под нагрузкой требует высоких напряжений и сопровождается пластической деформацией исходной фазы. При снятии нагрузки наблюдается только частичный возврат деформации. Остаточная деформация не исчезает даже при нагреве.

Рассмотрим подробно механизмы вышеперечисленных эффектов.

1.4.1 Механизм одностороннего и двустороннего эффекта памяти формы в циклах охлаждение/нагрев

ЭПФ реализуется следующим образом. При охлаждении в свободном состоянии до температуры $T \leq M_f$, в кристаллах образуется самоаккомодирующая структура и макроскопических изменений размеров кристалла (деформации формы) не происходит. Под действием постоянной внешней нагрузки при температуре M_s происходит деформация кристалла за счет перестройки мартенситной структуры путем движения двойниковых границ (роста благоприятно ориентированных кристаллов мартенсита относительно внешней нагрузки за счет менее благоприятно ориентированных кристаллов) [1]. В результате образуется монокристалл мартенситной фазы. Последующий нагрев кристалла до $T > A_f$ приводит к обратному превращению мартенсита в аустенит и происходит восстановление исходных размеров кристалла [22]. Способ получения ЭПФ при котором МП реализуется при охлаждении/нагреве под действием постоянных приложенных напряжений, называется

изобарическим. При изобарическом способе кривая ЭПФ сопровождается гистерезисом, величина которого зависит от рассеяния энергии при движении межфазных границ, а величина обратимой деформации от внешних приложенных напряжений, ориентации кристаллов, способа деформации и структуры кристалла (рисунок 1.11) [1, 16, 22, 23]. В русскоязычной литературе изобарический эффект памяти формы называется просто ЭПФ или односторонним, однократным, однонаправленным ЭПФ [1, 8, 11, 24].

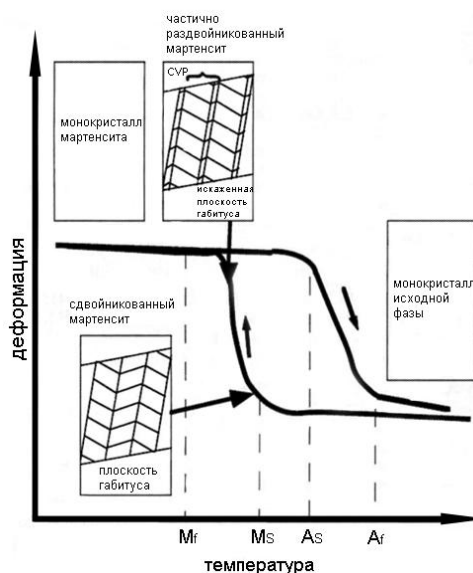


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение зависимости деформации монокристалла от температуры при реализации эффекта памяти формы [22].

Помимо одностороннего ЭПФ сплавы после специальной термомеханической обработки могут обладать двусторонним эффектом памяти формы (ДЭПФ). Как и изобарический ЭПФ ДЭПФ изучают по кривым $\epsilon(T)$. ДЭПФ реализуется только за счет изменения температуры без приложения внешней нагрузки (рисунок 1.12) [25].

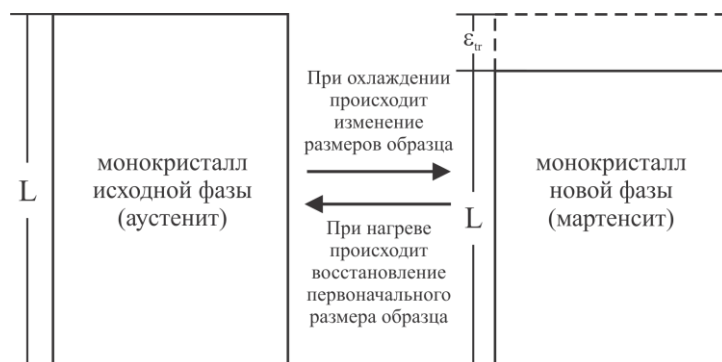


Рисунок 1.12 – Схема реализации двустороннего эффекта памяти формы в монокристалле.

Причиной возникновения ДЭПФ являются внутренние поля напряжений, созданные посредством дефектов кристаллографического строения, которые, по аналогии с действием внешних нагрузок, способствуют росту ориентированного мартенсита охлаждения и изменению размеров образца [26].

В настоящий момент известно несколько способов получения ДЭПФ в сплавах на основе Ni: 1) термоциклирование под нагрузкой через интервал МП; 2) термоциклирование в циклах нагрузка/разгрузка при постоянной температуре; 3) старение под нагрузкой в аустените, где наблюдается ориентированный рост вытянутых вдоль определенного направления неравноосных дисперсных частиц и 4) возможны их комбинации [27]. Например, в работе [27] на монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ совокупность 1 и 3 способов получения ДЭПФ приводит к наблюдению ДЭПФ величиной обратимой деформации -4,5 %. Тогда как комбинация 2 и 3 способов сопровождается наблюдением величины ДЭПФ равной -5,5 % с узкими температурными интервалами прямого и обратного МП за счет изотермических тренировок в циклах нагрузка/нагрузка [27]. Такая величина ДЭПФ, близкая к теоретически рассчитанной деформации решетки при сжатии -6,2 %, впервые достигнута на монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ в работе [27].

1.4.2 Функциональные свойства сплавов с термоупругими мартенситными превращениями в циклах нагрузка/разгрузка

В данном подразделе функциональные свойства сплавов с термоупругими МП в циклах нагрузка/разгрузка можно разбить в зависимости от температурного интервала их наблюдения: ниже температуры A_f (ЭПФ и ФЭ) и выше A_f (СЭ).

Сплавы с памятью формы также могут проявлять ЭПФ при постоянной температуре под нагрузкой при температурах ниже A_f [28]. На рисунке 1.13 представлен случай, когда мартенситный переход происходит при постоянной температуре ниже M_s под действием внешних приложенных напряжений, где вся заданная деформация $\epsilon_{МП}$ является обратимой.

При приложении нагрузки до участка a наблюдается упругая деформация аустенита. Участок $a - b$ связан с наблюдением критических напряжений образования мартенсита $\sigma_{кр}$ и дальнейшей переориентацией и раздвойникованием кристаллов мартенсита под действием приложенных напряжений.

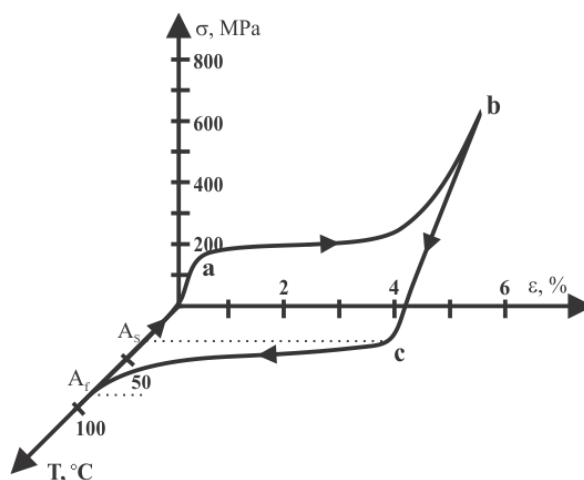


Рисунок 1.13 – Схематическое изображение зависимости σ - ϵ - T при развитии эффекта памяти формы [28].

В предельном случае при напряжениях, достаточных для полного раздвоения мартенсита и дальнейшей упругой деформации мартенсита в монокристалле, величина деформации превращения для заданной ориентации кристалла становится равной деформации решетки ϵ_0 (рисунок 1.13). Т. е. конечное состояние представляет собой монокристалл мартенсита (точка b). В данном случае заданная деформация $\epsilon_{МП}$, которая вернулась в результате нагрева материала, будет соответствовать ЭПФ – $\epsilon_{ЭПФ}$. Для восстановления исходной формы и размеров образца после снятия нагрузки (участок $b - c$ на кривой $\epsilon(T)$), необходим нагрев до температуры $T > A_f$ (точка d).

При проведении специальной термомеханической обработки при приложении нагрузки на образец ниже температуры M_f проявляется эффект ФЭ, который имеет иной механизм получения обратимой деформации. При ФЭ монокристалл находится полностью в мартенситном состоянии и включает в себя дополнительную переориентацию и механическое двойникование мартенситной структуры [12]. При нагрузке образца границы мартенситных пластин и двойниковые границы в самих пластинах смещаются, чтобы приспособиться к сообщаемой макроскопической деформации путем изменения ориентации пластин. В реальном сплаве энергия деформации накапливается неупруго и при снятии нагрузки она дает вклад в диссипативные потери. На кривой зависимости «напряжение-деформация» это проявляется в виде гистерезиса между нагрузкой и разгрузкой (рисунок 1.14).

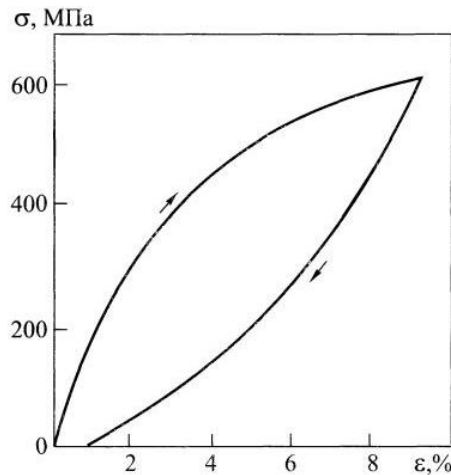


Рисунок 1.14 – Кривая зависимости $\sigma(\epsilon)$ при проявлении ферроэластичности [12].

При температурах выше A_f сплавы могут проявлять эффект СЭ – способность сплава испытывать при нагрузке значительную неупругую деформацию, которая возвращается при снятии нагрузки [1, 8, 11, 22, 29]. С ростом приложенных напряжений работа, совершенная внешними напряжениями, дает дополнительный вклад в термодинамическую движущую силу превращения (рисунок 1.8) и происходит рост температуры M_s согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса (1.4) [1, 16, 30].

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S^{A-M}}{\Delta \epsilon_{теор}^{A-M}} = -\frac{\Delta H^{*A-M}}{T_0 \Delta \epsilon_{теор}^{A-M}}, \quad (1.4)$$

где T_0 – равновесная температура обеих фаз, ΔH^* и ΔS – изменение величин H^* и S соответственно, на единицу объема при равновесной температуре T_0 . С помощью этого уравнения можно описывать изменение температуры M_s при изменении внешнего напряжения, поскольку из выражения видно, что под действием напряжения T_0 смещается в область более высоких температур на величину dT .

Рассмотрим подробнее петлю СЭ (рисунок 1.15). На кривой $\sigma(\epsilon)$ деформация на участке $a - b$, также как и на рисунке 1.13, является упругой деформацией аустенита.

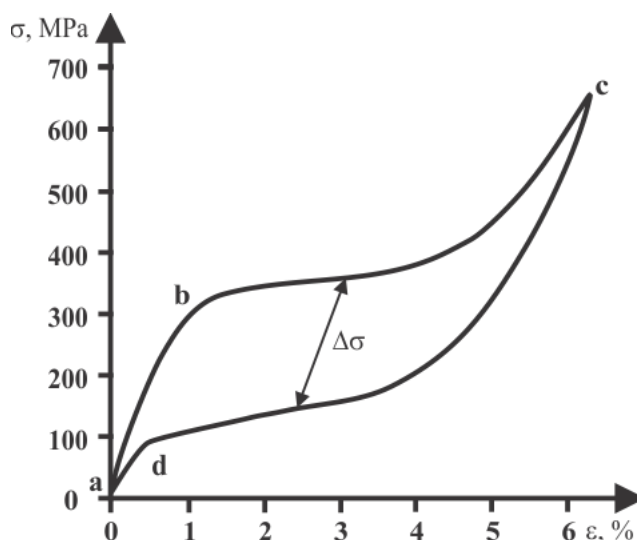


Рисунок 1.15 – Кривая $\sigma(\epsilon)$ при проявлении эффекта сверхэластичности [1, 29].

В интервале $b-c$ под действием внешних напряжений деформация образца обусловлена ростом ориентированного варианта мартенсита с максимальными значениями факторов Шмида и его раздвойникованием, и в точке c формируется мартенсит во всем объеме рабочей части кристалла. При СЭ интервал $c-d$ сопровождается обратным превращением при снятии нагрузки (после упругой разгрузки мартенсита). В результате происходит полное восстановление размеров кристалла при возврате упругой деформации исходной фазы [1, 29]. В данном случае вся заданная деформация является обратимой. При ЭПФ, СЭ и ФЭ механический гистерезис $\Delta\sigma$, так же как и термический ΔT характеризует рассеяние энергии при развитии прямого и обратного МП.

В сплавах Гейслера наблюдается сильная ориентационная зависимость СЭ [27, 30 – 32]. Например, на монокристаллах сплава $Ni_{50}Fe_{19}Ga_{27}Co_4$ вдоль $[110]$ - и $[001]$ -направлений наблюдается различный температурный интервал СЭ – $\Delta T_{СЭ}$. $[110]$ -направление в отличие от $[001]$ имеет вклад в раздвойникование кристаллов мартенсита, что говорит о сбросах напряжений при проявлении СЭ [30, 31].

1.5 Влияние термических и термомеханических обработок на термоупругие мартенситные превращения

Термическая обработка (ТО) – это процессы, при которых путем теплового воздействия изменяют структуру металлов и сплавов. ТО заключается в нагреве до определенной температуры, в выдержке при этой температуре и последующем охлаждении. Основные виды ТО сплавов: отжиг, закалка, старение. Отжиг — вид термической обработки металлов и сплавов, которая заключается в выдержке при определенной температуре, и последующем, обычно, медленном охлаждении. Целью отжига является приведение металла,

находящегося в неравновесном состоянии в равновесное состояние за счет уменьшения (устранения) химической неоднородности, снятия внутренних напряжений [33].

Закалка заключается в нагреве материалов выше критической температуры с последующим быстрым охлаждением, при которой образуется неравновесная структура. На результат закалки, как и отжига, влияет скорость нагрева, температура нагрева, продолжительность выдержки и скорость охлаждения. Закалка редко является завершающей операцией ТО. После закалки обычно проводят старение.

Старение в аустените – вид ТО металлов и сплавов, заключающийся в выдержке при определенной температуре, в результате которой из фазового распада выделяются мелкодисперсные частицы второй фазы, формирующие равновесную структуру. Целью старения в аустените является упрочнение сплава [34].

В работе [35] показана взаимосвязь размера частиц от температуры отжига на монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ в пяти структурных состояниях. Экспериментально показано, что кристаллы после роста имеют однофазное состояние, тогда как монокристаллы в закаленном состоянии после отжига 1373 К, 25 минут находятся в двухфазном состоянии, где выделяются крупные частицы γ -фазы длиной 5 – 10 мкм. После закалки от 1373 К, 25 минут и старения при температурах 673 – 873 К в монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ сформирована бимодальная микроструктура за счет выделения частиц γ - и γ' -фазы различного размера от 10 нм до 10 мкм. Показано, что путем оптимизации микроструктуры в данных кристаллах можно управлять, характеристическими температурами МП и соотношением величины обратимой и диссипированной энергий при развитии обратимых МП [35].

Наиболее распространенным видом ТО является термомеханическая обработка (ТМО) – совокупность операций пластической деформации и ТО, которые выполняются в определенной последовательности. Дефекты кристаллографического строения оказывают значительное влияние на формирование структуры при фазовых превращениях и поэтому, можно целенаправленно изменять свойства, создавая повышенную плотность дефектов и определенное их распределение при пластической деформации.

В настоящее время для улучшения функциональных свойств монокристаллов ферромагнитных сплавов с термоупругим МП используют такую ТМО, как старение в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой (СМН) [6, 36]. За счет СМН существует возможность управлять процессами стабилизации мартенсита [34]. Стабилизация мартенсита объясняется сочетанием нескольких процессов: закрепление границ в мартенсите [4, 5, 7, 8, 34], перераспределение точечных дефектов и вероятности распределения атомов разного сорта в соответствии с симметрией мартенсита (symmetry-conformation short-range ordering

(SC–SRO)) [5]. В качестве основных факторов стабилизации рассматриваются два механизма: механические и химические компоненты [37]. Принципиальное отличие химического (атомарного переупорядочивания) компонента от механического (закрепления межфазных, двойниковых границ в мартенсите точечными дефектами и дислокациями) заключается в том, что первый воздействует на свободную химическую энергию (термодинамически обратимые процессы), а второй создает термодинамически необратимые факторы при обратном превращении, связанные с подвижностью границ. Анализ экспериментальных данных показывает, что вклады химических и механических компонентов стабилизации сопоставимы, когда стабилизации способствует старение в мартенсите, но зависят от ТО и периода старения [38].

Большой интерес представляет химическая стабилизация мартенсита. Выявлены основные экспериментальные особенности при их проявлении:

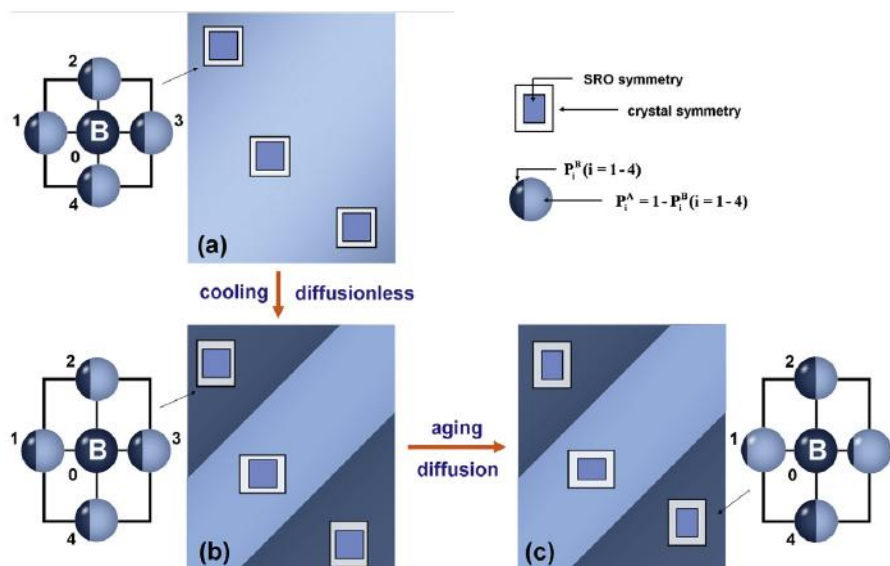
1. Старение в мартенсите является диффузионным процессом. Основной причиной стабилизации мартенсита является перераспределение атомов различных элементов и/или точечных дефектов в соответствии с симметрией кристаллической решетки мартенсита [5].

2. Эффект старения в мартенсите не приводит к изменению в среднем кристаллической структуры мартенсита.

3. Старение в мартенсите существует в монодомене мартенсита, где двойниковая граница отсутствует. Это говорит о том, что эффект старения является объемным эффектом, который связан с перестройкой атомов или дефектов по всему объему мартенсита.

4. Эффект старения сильно зависит от концентрации точечных дефектов [5].

Основным фактором химической стабилизации мартенсита, который объясняет совокупность вышеперечисленных особенностей, является механизм, основанный на принципе SC-SRO (рисунок 1.17) [39].



а – исходная фаза; б – исходная мартенситная фазы; в – конечная мартенситная фаза.

Рисунок 1.17 – Схема мартенситного превращения и последующего процесса старения по принципу SC-SRO. P – условная вероятность того, что дефект В (или атом А) займет узел i ($i = 1, 2, 3, 4$), если дефект В находится в узле 0. Значения P представлены темными и светлыми областями соответственно [39].

В статье [39] для простоты рассматривается двумерный (2D) случай на примере сплавов AuCd. Высокотемпературная фаза имеет высокую симметрию, и по принципу SC-SRO симметрия точечного дефекта также является кубической (рисунок 1.17 а).

Кристалл в ходе прямого МП при температуре M_s резко меняет симметрию кубическую (аустенит) на тетрагональную (мартенсит) (рисунок 1.17 б). МП – это бездиффузионный процесс, при котором симметрия дефектов остается неизменной, т. к. ее изменение требует перераспределения точечных дефектов путем диффузии. Таким образом, образовавшийся мартенсит тетрагональной симметрии содержит точечные дефекты, расположенные в соответствии с кубической симметрией (рисунок 1.17 в). В соответствии с принципом SC-SRO более благоприятным низкоэнергетическим состоянием мартенсита будет равновесное состояние, где симметрия в расположении точечных дефектов и атомов разного сорта имеет тетрагональную симметрию. Поэтому основным физическим механизмом химической стабилизации мартенсита является миграция точечных дефектов и атомов разного сорта в соответствии с симметрией тетрагональной мартенсита в процессе старения (выдержки) в мартенситном состоянии.

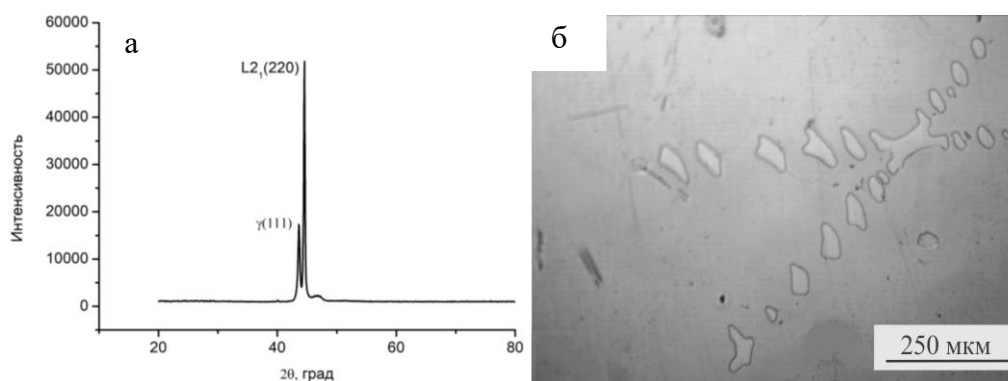
Как было сказано выше, стабилизированный вариант мартенсита может быть сформирован благодаря СМН. Это было также показано в работах [36, 40] на монокристаллах сплавов Гейслера CoNiAl и NiMnGa. Показано, что СМН приводит к повышению температур МП и наведению таких эффектов как ДЭПФ и ФЭ. Исследования

проявления данных эффектов, обусловленные явлениями стабилизации мартенсита, проводились на сплавах CuZnAl, CuAlNi и AuCd [41, 42]. Показано, что в сплавах на основе Cu и Au, во-первых, максимальные экспериментальные значения обратимой деформации при ФЭ не превышали 3 – 4 %. Во-вторых, параметры ФЭ – величина критических напряжений необходимая для переориентации мартенситных вариантов и величина обратимой деформации – значительно изменяются при выдержках в несколько часов при комнатной температуре, т. е. легко проходят как процессы стабилизации, так и дестабилизации мартенсита. Поэтому использование эффекта старения в мартенсите в сплавах CuZnAl, CuAlNi и AuCd затруднено для практического применения.

2 Методика эксперимента

Для исследования были выбран сплав Гейслера $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ (ат. %). Монокристаллы сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ выращены методом Бриджмена на модернизированной установке «Редмет-1» в среде инертного газа с использованием керамических тиглей Al_2O_3 , MgO . Монокристалличность подтверждена рентгеновскими методами и оптической микроскопией протравленной поверхности кристалла. Образцы для деформации сжатием в форме параллелепипеда с размерами $(3 \times 3 \times 6)$ мм были вырезаны с помощью электроискрового станка «АРТА 153». Перед испытанием образцы механически шлифовали и для удаления после шлифовки поврежденного слоя электролитически полировали в растворе в электролите 200 г. H_3PO_4 + 50 г. CrO_3 при комнатной температуре и напряжении $U = 15$ В.

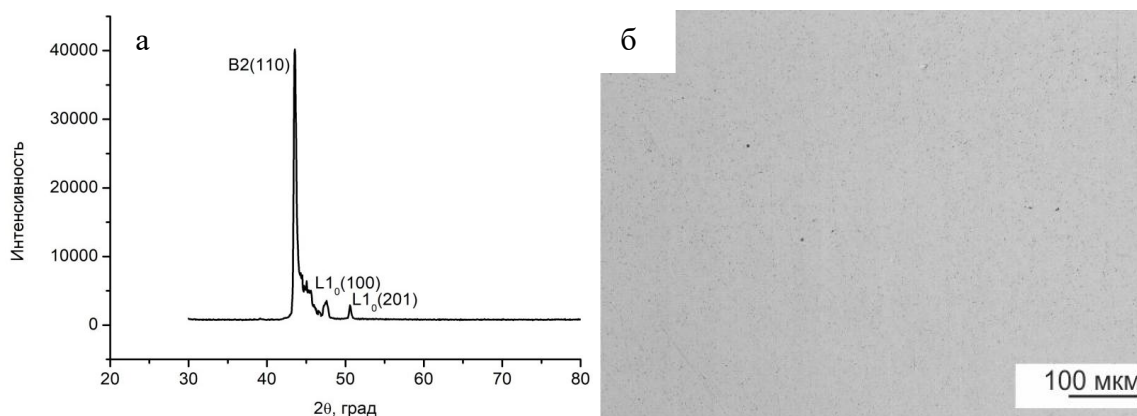
Рентгенографические исследования показали, что монокристаллы в исходном состоянии после роста имеют двухфазную структуру (рисунок 2.1 а, б).



а – рентгеноструктурный анализ; б – оптическая поверхность.

Рисунок 2.1 – Фрагменты рентгенограммы и оптики монокристаллов после роста сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$.

Высокотемпературная фаза монокристаллов после роста содержит частицы γ -фазы с ГЦК-решеткой (параметр решетки $a = 0,576$ нм). Высокотемпературный отжиг при $T = 1448$ К, 1 час с последующей закалкой в воду (закаленные кристаллы) приводит к растворению частиц γ -фазы и повышению характеристических температур МП. Высокотемпературная фаза в закаленных кристаллах имеет В2-структуру (параметр решетки $a = 0,288$ нм), поскольку температура отжига превышает температуру перехода «порядок-беспорядок» ($T \approx 975$ К) [27]. Исследования методом рентгеноструктурного анализа и оптическое исследование поверхности закаленных кристаллов показали, что на рентгенограмме отсутствуют пики γ -фазы и кроме пика (110) аустенита наблюдаются пики $L1_0$ -мартенсита (рисунок 2.2 а, б).



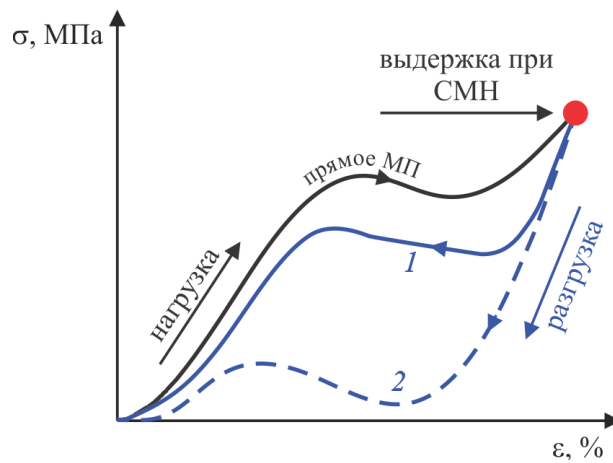
а – рентгеноструктурный анализ; б – оптическая поверхность.

Рисунок 2.2 – Фрагменты рентгенограммы и оптики закаленных монокристаллов сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$.

Исследование влияния СМН на развитие термоупругих МП и закономерности формирования функциональных свойств в работе проводили на закаленных монокристаллах сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$.

Ориентация образцов определена на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» с использованием $\text{Fe}_{K\alpha}$ -излучения. Основываясь на механизме ориентационной зависимости можно выбрать ориентации, которые позволят варьировать функциональные свойства данных монокристаллов. Для исследования выбраны [110]- и [001]-ориентации по следующим соображениям. Во-первых, данные ориентации при деформации сжатием обладают максимальными теоретически рассчитанными деформациями при B2-L1₀ превращении ($\epsilon_0 = -6,2\%$). Во-вторых, СМН вдоль [110]-направления в частично или полностью раздвойникованном мартенсите приводит к формированию в образце одного стабилизированного варианта мартенсита, который вдоль перпендикулярного [001]-направления может проявлять обратимую растягивающую деформацию с теоретическим ресурсом до +13,5%. Поэтому исследование функциональных свойств (ДЭПФ и ФЭ) проводилось вдоль [001]-направления.

Схема СМН приведена на рисунке 2.3. Образец выдерживали определенное время под сжимающей нагрузкой, переводя его в мартенситное состояние за счет развития индуцированных напряжением МП в условиях СЭ. После выдержки полностью разгружали для реализации обратного МП и охлаждали до комнатной температуры.



1 – обратное превращение при разгрузке до СМН;

2 – стабилизация мартенсита при разгрузке после СМН.

Рисунок 2.3 – Схема проведения СМН в условиях проявления СЭ.

Для исследования функциональных свойств монокристаллов в закаленном состоянии и после СМН и решения поставленных задач в работе использовали следующие методы исследования:

- определение характеристических температур МП (M_s , M_f , A_s , A_f) проводилось на стенде для измерения удельного электросопротивления в зависимости от температуры $\rho(T)$ (погрешность измерений равна $T = \pm 2$ К);

- исследование ДЭПФ и зависимости деформации превращения от внешних сжимающих напряжений осуществлялись на специально разработанной установке для измерения деформации превращения при изменении температуры, которая позволяет определять изменение размеров образца в циклах охлаждение/нагрев в свободном состоянии ($|\sigma| < 1$ МПа) и при постоянном напряжении (погрешность измерений деформации превращения равна $\varepsilon = \pm 0,3$ %);

- механические испытания на сжатие при исследовании ЭПФ, СЭ, ФЭ проводились на электромеханической испытательной машине «Instron 5969» со скоростью деформации 10^{-3} с^{-1} ;

- исследование методом оптической металлографии поверхности образцов и методом просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры монокристаллов осуществлялось на цифровом оптическом микроскопе «Keyence VHX-2000» и просвечивающем электронном микроскопе «Philips CM 12» соответственно. Тонкие фольги для просвечивающей электронной микроскопии готовили методом струйной полировки на установке Tenipol-5 при напряжении 12,5 В и температуре 282 К.

За величину ЭПФ и ДЭПФ принимаем

$$\varepsilon_{\text{ЭПФ(ДЭПФ)}} = \varepsilon_{\text{макс}} - \varepsilon_{\text{необр}}, \quad (2.1)$$

где $\varepsilon_{\text{ЭПФ(ДЭПФ)}}$ – обратимая и $\varepsilon_{\text{необр}}$ – необратимая деформация при реализации ЭПФ или ДЭПФ, а $\varepsilon_{\text{макс}}$ – максимальная величина деформации в цикле (рисунок 2.4).

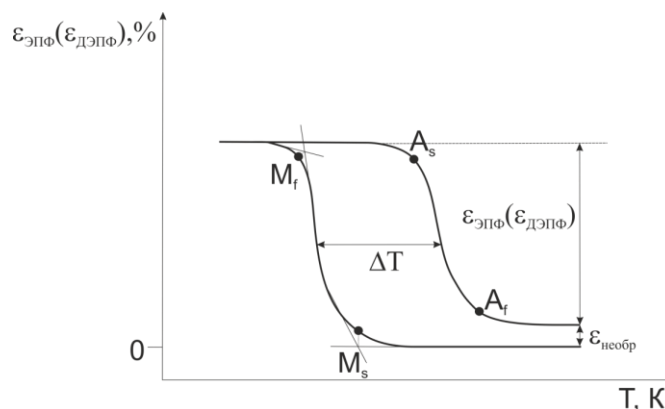


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение кривой ЭПФ (ДЭПФ) и его параметров.

Термический гистерезис ΔT , который характеризует рассеянную энергию при МП, является разницей температур между прямым ($\Delta T_1 = M_s - M_f$) и обратным ($\Delta T_2 = A_s - A_f$) МП взятом на середине петли.

Характеристики СЭ (величина заданной деформации ε_3 , величина СЭ (обратимая деформация, обусловленная развитием МП), необратимая деформация $\varepsilon_{\text{необр}}$, критические напряжения $\sigma_{\text{кр}}$ образования мартенсита, механический гистерезис $\Delta\sigma$) по кривым $\sigma(\varepsilon)$ определялись в соответствии с рисунком 2.5 [43].

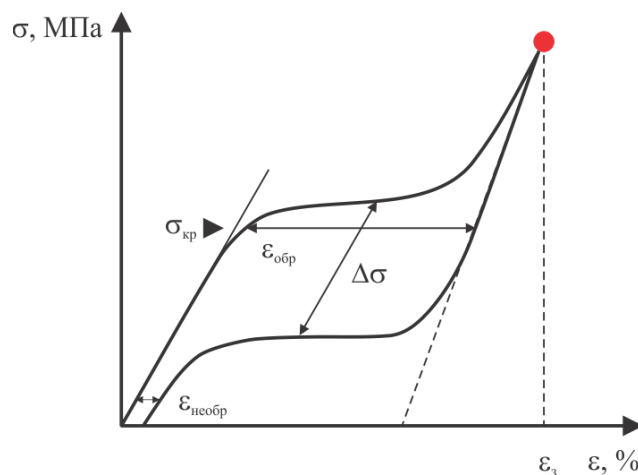


Рисунок 2.5 – Схематическое изображение кривой эффекта СЭ и его параметров.

По кривым $\sigma(\varepsilon)$ (рисунок 2.5) $\sigma_{кр}$ определяли по аналогии с условным пределом текучести $\sigma_{0,1}$ ($\sigma_{0,1}$ – напряжение, при котором пластическая деформация составляет 0,1 % от длины образца). Механический гистерезис $\Delta\sigma$ (по аналогии с термическим гистерезисом ΔT) взят на середине петли прямого и обратного МП под нагрузкой.

Определение относительной погрешности измерений при анализе экспериментальных данных проводили по стандартной методике, подробно изложенной в [44, 45].

3 Закономерности формирования функциональных свойств в состаренных под нагрузкой в мартенсите монокристаллах ферромагнитного сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$

3.1 Влияние режима старения в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой вдоль $[110]_{\text{B}2}$ -направления на двусторонний эффект памяти формы в закаленных монокристаллах сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$

Как было упомянуто выше, в монокристаллах ферромагнитных сплавов ДЭПФ можно получить после СМН за счет эффекта стабилизации ориентированного варианта мартенсита напряжений. При выдержке под нагрузкой в мартенситном состоянии происходит перераспределение ближнего порядка в расположении атомов разного сорта и точечных дефектов в соответствии с симметрией мартенсита. После СМН именно этот стабилизированный вариант мартенсита будет иметь минимальную энергию Гиббса, и в свободном состоянии расти при последующих термоциклах [5, 36, 37]. Уменьшение энергии Гиббса приводит к повышению характеристических температур МП при проявлении ДЭПФ.

В данном подразделе исследовано влияние температуры $T_{\text{СМН}}$ и уровня внешних напряжений $\sigma_{\text{СМН}}$ в процессе старения в мартенситном состоянии на характеристики ДЭПФ. Для оптимизации режима СМН, во-первых, необходимо, чтобы при СМН происходила химическая стабилизация мартенсита напряжений за счет перераспределения ближнего порядка точечных дефектов и атомов разного сорта в соответствии с симметрией кристаллов мартенсита. Эффективность таких диффузионных процессов при СМН можно увеличить посредством повышения температуры, приложенного напряжения и времени старения. Во-вторых, выбранный режим СМН не должен приводить к значительной механической стабилизации мартенсита за счет закрепления дефектами (точечные дефекты, дислокации) двойниковых и межфазных границ в мартенсите. Это способствует снижению подвижности межфазных границ, накоплению необратимой деформации и деградации функциональных свойств. Поэтому СМН необходимо проводить в условиях полной обратимой деформации при проявлении СЭ при напряжениях достаточных для того, чтобы произошла химическая стабилизация мартенсита без появления значительной остаточной деформации и накопления дислокаций.

Для проведения СМН при $T_{\text{СМН}} = 373 \text{ К}$ и $T_{\text{СМН}} = 423 \text{ К}$ вдоль $[110]_{\text{B}2}$ -направления нагружали образец до тех пор, пока он не перейдет из $\text{B}2$ -фазы в $\text{L}1_0$ -фазу и затем после 1 часа выдержки разгружали (рисунок 3.1).

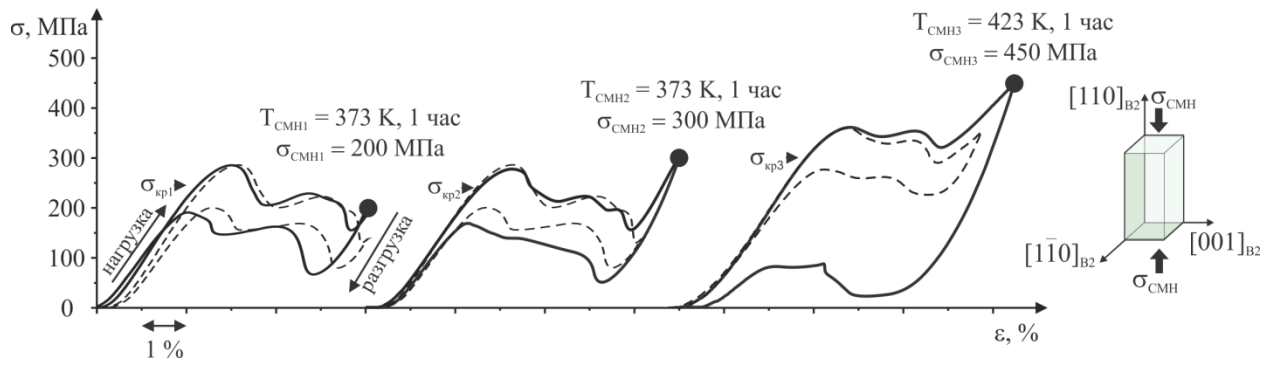


Рисунок 3.1 – Кривые $\sigma(\epsilon)$ в условиях наблюдения СЭ и в процессе СМН при 373 и 423 К для закаленных монокристаллов сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$.

Кривые зависимости напряжения от деформации $\sigma(\epsilon)$ сопровождаются уменьшением и увеличением напряжений с ростом деформации, что связано с образованием сдвойнированного варианта мартенсита $\epsilon_{\text{CVP}} = -3,2\%$ и его последующего раздвойнивания $\epsilon_{\text{detw}} = -3,0\%$. Показано, что при СМН необратимая деформация не превышает $0,5\%$.

В закаленных монокристаллах при $T_{\text{CMN1}} = 373\text{ K}$, 1 час с заданной деформации $\epsilon_3 = -6,0\%$ напряжение, при котором кристалл полностью находится в мартенсите составляет $\sigma_{\text{CMN1}} = 200\text{ МПа}$, величина критических напряжений образования мартенсита $\sigma_{\text{кр1}} = 253\text{ МПа}$. При увеличении заданной деформации до $\epsilon_3 = -7,0\%$ напряжение старения σ_{CMN2} , связанное с упругой деформацией мартенсита, резко возрастает до 300 МПа , что превышает уровень $\sigma_{\text{кр2}}$ на 47 МПа [46]. Для наблюдения эффективности стабилизации мартенсита вдоль $[110]$ -направления были исследованы кривые ДЭПФ после СМН при $T_{\text{CMN1,2}} = 373\text{ K}$, 1 час под $\sigma_{\text{CMN1}} = 200\text{ МПа}$ и $\sigma_{\text{CMN2}} = 300\text{ МПа}$ (рисунок 3.2).

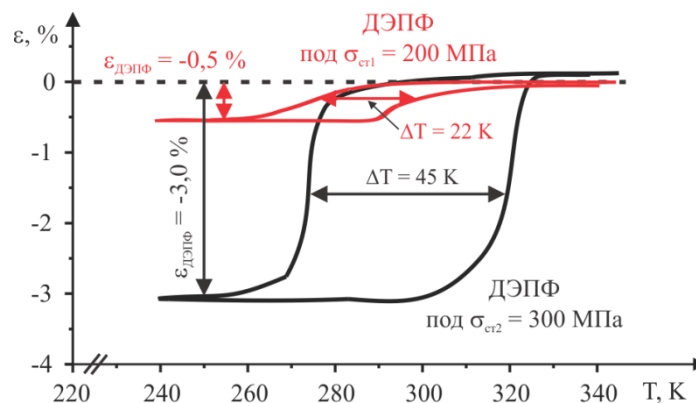


Рисунок 3.2 – Сжимающий ДЭПФ вдоль $[110]$ -направления после СМН при $T_{\text{CMN1,2}} = 373\text{ K}$, 1 час под $\sigma_{\text{CMN1}} = 200\text{ МПа}$ и $\sigma_{\text{CMN2}} = 300\text{ МПа}$ для закаленных монокристаллов $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$.

Экспериментально показано, что в закаленных монокристаллах после СМН при $T_{\text{СМН1}} = 373 \text{ К}$, 1 час под $\sigma_{\text{СМН1}} = 200 \text{ МПа}$ величина сжимающего ДЭПФ достигает всего $\varepsilon = -(0,5 \pm 0,3) \%$, а термический гистерезис составляет $\Delta T = A_f - M_s = 22 \text{ К}$ (рисунок 3.2). Напряжения старения $\sigma_{\text{СМН2}} = 300 \text{ МПа}$ приводит к увеличению сжимающего ДЭПФ до $-(3,0 \pm 0,3) \%$ и ΔT в два раза. Экспериментально показано, что об эффективности стабилизации мартенсита может свидетельствовать следующее: механический гистерезис кривой СЭ полученный после СМН $\Delta\sigma_{\text{СМН}}$ больше, чем механический гистерезис кривой СЭ до СМН $\Delta\sigma_0$. Экспериментально показано, что после СМН $\sigma_{\text{СМН1}} = 200 \text{ МПа}$ увеличение механического гистерезиса не происходит ($\Delta\sigma_{\text{СМН1}}/\Delta\sigma_0 = 1$) и при последующем термоцикле ДЭПФ не наблюдается. Тогда как после СМН $\sigma_{\text{СМН2}} = 300 \text{ МПа}$ увеличивается в два раза $\Delta\sigma_{\text{СМН2}}/\Delta\sigma_0 = 2$ (рисунок 3.1) и за счет стабилизации ориентированного мартенсита в последующем термоцикле наблюдается ДЭПФ вдоль $[110]_{\text{B2}}$ -направления с величиной обратимой деформации $-(3,0 \pm 0,3) \%$ (рисунок 3.2). Повышение температуры до $T_{\text{СМН3}} = 423 \text{ К}$ и напряжения старения до $\sigma_{\text{СМН3}} = 450 \text{ МПа}$ (рисунок 3.1) приводит к увеличению отношения $\Delta\sigma_{\text{СМН3}}/\Delta\sigma_0$ до 3,7, что свидетельствует об эффективности данного режима стабилизации мартенсита. Дальнейшее повышение температуры и/или напряжений будет приводить к пластической деформации материала при СМН, появлению большой остаточной деформации и ухудшению функциональных свойств материала.

Таким образом, в настоящей работе в закаленных монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ был изучен ДЭПФ вдоль трех кристаллографических направлений после следующих двух режимов СМН:

- выдержка в мартенситном состоянии при $T_{\text{СМН2}} = 373 \text{ К}$, 1 час под нагрузкой $\sigma_{\text{СМН2}} = 300 \text{ МПа}$ – I режим;
- выдержка в мартенситном состоянии при $T_{\text{СМН3}} = 423 \text{ К}$, 1 час под нагрузкой $\sigma_{\text{СМН3}} = 450 \text{ МПа}$ – II режим.

На рисунках 3.3 и 3.4 представлены кривые $\varepsilon(T)$, характеризующие ДЭПФ вдоль $[110]_{\text{B2}}$ -, $[1\bar{1}0]_{\text{B2}}$ - и $[001]_{\text{B2}}$ -направления в закаленных монокристаллах после I и II режимов СМН. Экспериментально показано, что вдоль $[110]_{\text{B2}}$ -, $[1\bar{1}0]_{\text{B2}}$ -направлений закаленные монокристаллы после II режима СМН испытывают сжимающий ДЭПФ с величиной обратимой деформации до $\varepsilon = -(5,3 \pm 0,3) \%$ (рисунок 3.3 а, б). Эти значения близки к теоретической величине деформации превращения с учетом раздвойникового $L1_0$ -мартенсита $\varepsilon_{\text{СVP+detw}} = -6,2 \%$. Величина ДЭПФ вдоль $[110]_{\text{B2}}$ -, $[1\bar{1}0]_{\text{B2}}$ -направлений после I режима СМН на 1,0 % меньше, чем после II режима СМН. Максимальная величина ДЭПФ наблюдается вдоль $[001]_{\text{B2}}$ -направления, перпендикулярного направлению старения, где

имеет место растягивающая деформация при реализации ДЭПФ до $+(7,0 \pm 0,3) \%$ после I режима СМН (рисунок 3.4 а) и $+(9,0 \pm 0,3) \%$ – после II режима (рисунок 3.4 б) [47].

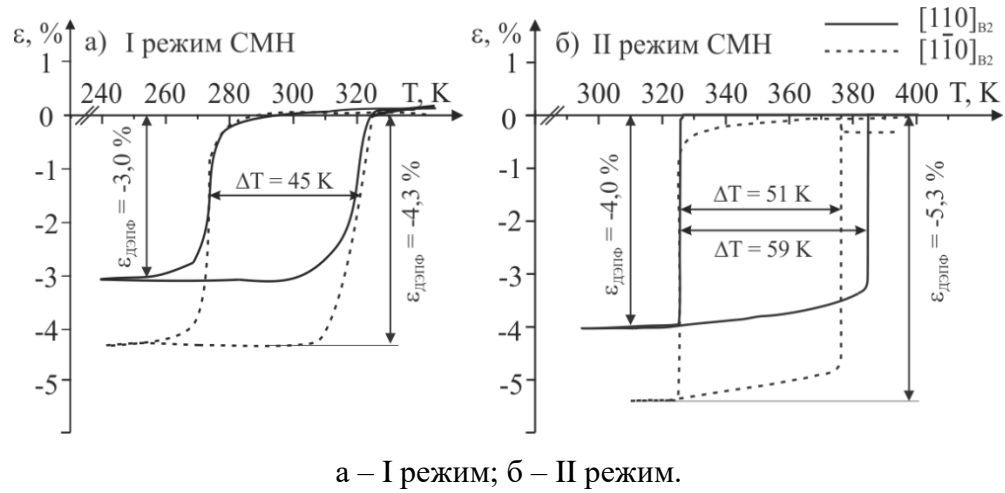


Рисунок 3.3 – Кривые $\varepsilon(T)$, демонстрирующие сжимающий ДЭПФ вдоль $\langle 110 \rangle_{B2}$ -направлений после СМН для закаленных монокристаллов $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$.

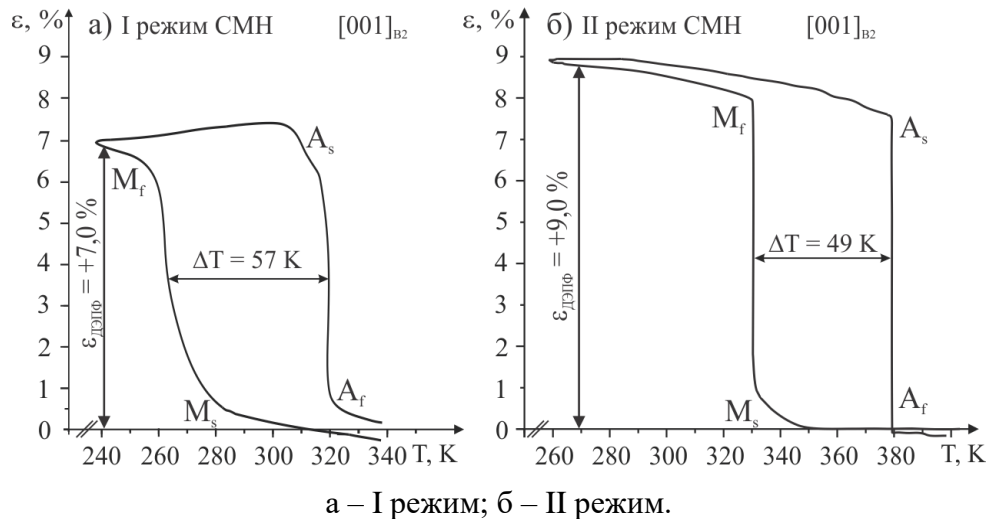


Рисунок 3.4 – Кривые $\varepsilon(T)$, характеризующие ДЭПФ после СМН вдоль $[001]_{B2}$ -направления для закаленных монокристаллов $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$.

Вдоль $[110]_{B2}$ -, $[1\bar{1}0]_{B2}$ - и $[001]_{B2}$ -направлений в отличие от I режима СМН МП в состаренных в мартенситном состоянии во II режиме кристаллах протекает в очень узком интервале температур $\Delta_1 = \Delta_2 \rightarrow 0$ К ($\Delta_1 = M_s - M_f$, $\Delta_2 = A_f - A_s$). ДЭПФ величиной $+(9,0 \pm 0,3) \%$ наблюдали ранее после СМН на монокристаллах $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$ [48]. Отличием сплавов $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$ и $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ является то, что в $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ температура Кюри $T_c = 405$ К $> M_s$, тогда как в $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$ $T_c \approx M_s = 360$ К [49]. Таким образом, показано, что различие химического состава и значения T_c не оказывает влияние на

характер превращения и величину проявления ДЭПФ после СМН в монокристаллах сплавов NiFeGaCo. Обратимая растягивающая деформация $+(9,0 \pm 0,3) \%$ вдоль $[001]_{B2}$ -направлений при проявлении ДЭПФ в монокристаллах NiFeGaCo меньше теоретического ресурса деформации превращения вдоль данного направления $+13,5 \%$. Это может быть обусловлено, во-первых, образованием и стабилизацией нескольких вариантов мартенсита вблизи концов образца. Во-вторых, с неполным раздвойникованием кристаллов $L1_0$ -мартенсита под сжимающей нагрузкой при СМН. Величина термического гистерезиса вдоль $\langle 110 \rangle_{B2}$ - и $[001]_{B2}$ -направлений в двух режимах СМН варьируется в пределах 45 – 59 К.

На рисунках 3.3 и 3.4 видно, что СМН приводит к изменению характеристических температур МП в область высоких температур. В таблице 3.1 представлены температуры начала и конца прямого и обратного МП до (закаленные монокристаллы) и после СМН (режимы I и II СМН) определенными по зависимости электросопротивления от температуры и по кривым при реализации ДЭПФ соответственно, вдоль $[110]_{B2}$ -направления в закаленных монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$.

Таблица 3.1 – Характеристические температуры СМН до и после СМН вдоль $[110]_{B2}$ -направления в закаленных монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$

Состояние	M_s , К	A_f , К	T_0 , К	$\varepsilon_{ДЭПФ}^{110}$, %	$\varepsilon_{ДЭПФ}^{001}$, %	Δ_1 , К	Δ_2 , К	W_{max} , Дж/Г
Закаленные кристаллы	295	306	300	–	–	–	–	–
I режим СМН	275	319	297	-4,3	+7,0	~16	~13	0,004
II режим СМН	330	379	354	-5,3	+9,0	→0	→0	0,14

Как видно из таблицы 3.1 температура начала прямого МП – M_s после I режима СМН уменьшается, а температура конца обратного превращения – A_f увеличивается. Во втором случае, после II режима СМН все характеристические температуры МП увеличиваются, что свидетельствует о произошедшей в кристалле процесса стабилизации мартенсита при СМН (рисунок 3.1). Термический гистерезис в исходных закаленных кристаллах равен $\Delta T = 11$ К, а после I и II режимов СМН практически одинаковые и увеличиваются до 44 К и 49 К соответственно. Рассчитав температуру равновесия фаз по формуле $T_0 = (M_s + A_f)/2$ можно качественно описать изменение температур МП. На рисунке 3.5 показаны температуры T_0 и M_s для исходного состояния закаленных монокристаллов. Температура равновесия фаз T_0 в исходном состоянии равна 300 К, а после I режима СМН $T_0^{СМН I}$ практически не изменяется. Температура $M_s^{СМН I}$ становится ниже температуры M_s за счет значительного увеличения степени переохлаждения $M_s^{СМН I} - T_0^{СМН I}$. То есть значительно увеличивается сила трения

для движения межфазной границы, о чем свидетельствует увеличение ΔT в 4 раза до 44 К по сравнению с исходным состоянием $\Delta T = 11$ К. Следовательно, увеличивается нехимическая составляющая свободной энергии, которую нужно преодолеть, чтобы началось МП. Таким образом, предполагается, что при I режиме СМН произошел слабый эффект стабилизации, что привело к малому снижению энергии Гиббса мартенситной фазы и малому сдвигу температуры равновесия фаз $T_0^{\text{СМН1}}$ (рисунок 3.5).

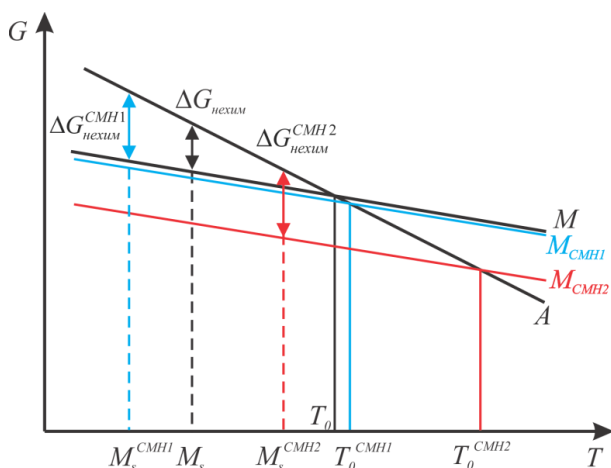


Рисунок 3.5 – Качественное описание изменение температур МП до и после СМН в режимах I и II в закаленных монокристаллах сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$.

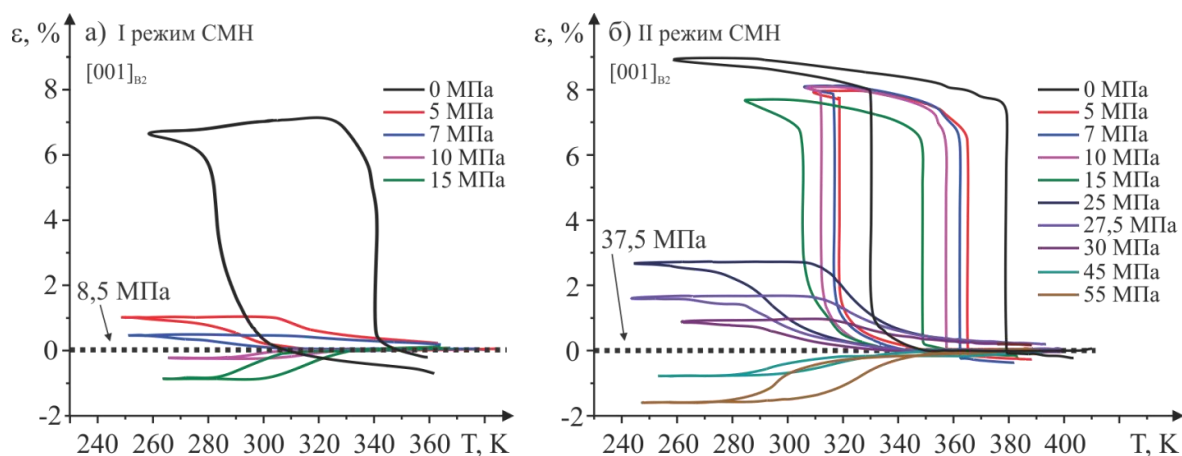
После II режима СМН $T_0^{\text{СМН2}}$ значительно увеличивается, $M_s^{\text{СМН2}}$ становится больше M_s исходного состояния. Это говорит о том, что значительно снизилась энергия стабилизированного варианта мартенсита, и процесс СМН во II режиме прошел более эффективно.

Для выяснения величины работы, которую может совершать материал при реализации ДЭПФ, были проведены исследования в циклах охлаждение/нагрев под действием сжимающих напряжений вдоль $[001]_{\text{B2}}$ -направления, противодействующих увеличению размеров образца при проявлении растягивающего ДЭПФ. Исследования проведены на закаленных монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ после СМН в режимах I и II. Данную работу можно оценить по формуле [50]

$$|W| = \frac{|\sigma_{\text{opp}} \cdot \varepsilon|}{\rho}, \quad (3.1)$$

где σ_{opp} – противодействующие изменению размера образца напряжения, ε – обратимая деформация при данных σ_{opp} , $\rho = 7,81 \text{ г/см}^3$ – плотность сплава. На рисунке 3.6 а показано,

что после I режима СМН под действием сжимающих $|\sigma_{opp}| = 8,5$ МПа обратимая деформация в циклах охлаждение/нагрев вдоль $[001]_{B2}$ -направления полностью подавляется. Это означает, что приложенные сжимающие напряжения становятся сравнимы с внутренними растягивающими напряжениями в состаренных под нагрузкой в мартенситном состоянии закаленных кристаллах.



а – I режим; б – II режим.

Рисунок 3.6 – Кривые $\varepsilon(T)$ в циклах охлаждение/нагрев в свободном состоянии, демонстрирующие растягивающий ДЭПФ вдоль $[001]_{B2}$ -направления, и при внешних противодействующих сжимающих напряжениях вдоль $[001]_{B2}$ -направления в закаленных монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ после СМН.

После II режима СМН при увеличении внешних напряжений более 37,5 МПа обратимая деформация меняет знак на противоположный и при $|\sigma_{opp}| = 37,5$ МПа вдоль $[001]_{B2}$ -направления обратной деформации не наблюдается (рисунок 3.6 б). Закаленные монокристаллы после I режима СМН демонстрирует работу с максимальной величиной $W_{max1} = 0,004$ Дж/г (рисунок 3.7, таблица 3.1), тогда как после II режима СМН максимальная работа, совершаемая материалом при проявлении ДЭПФ, достигает $W_{max2} = 0,14$ Дж/г (1125 кДж/м³).

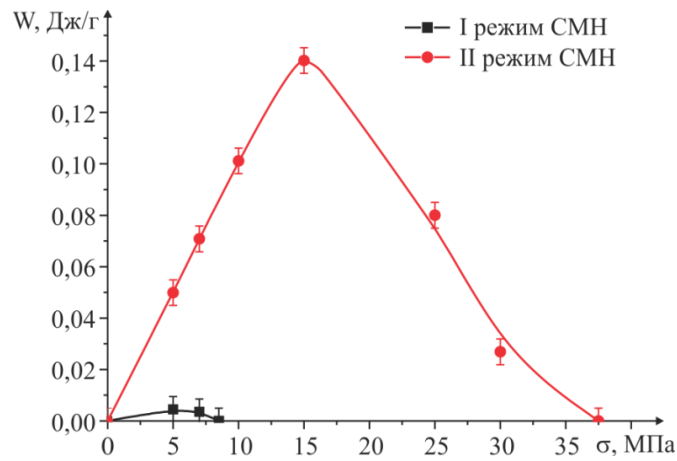


Рисунок 3.7 – Изменение работы, которую совершает материал при реализации ДЭПФ вдоль $[001]_{B2}$ -направления под действием противодействующих изменению размеров кристалла напряжений после I и II режима СМН в закаленных монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$.

Таким образом, показано, что повышение температуры от 373 до 423 К и напряжений от 300 до 450 МПа СМН вдоль $[110]_{B2}$ -направления в монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ приводит к увеличению обратимой деформации при ДЭПФ до $+(9,0 \pm 0,3) \%$ вдоль $[001]_{B2}$ -направления, уменьшению температурных интервалов развития МП, наблюдению взрывоподобного превращения $\Delta_1 = \Delta_2 \rightarrow 0$, сдвигу характеристических температур МП в область высоких температур. После II режима СМН ($T_{СМН} = 423$ К в течение 1 часа под действием сжимающих напряжений $\sigma_{СМН} = 450$ МПа при заданной деформации $\varepsilon_3 = -7,5 \%$) при проявлении ДЭПФ исследуемые закаленные монокристаллы способны совершать значительную работу до $W_{max2} = 0,14$ Дж/г (1125 кДж/м³) сравнимую со значениями работы $W_{max} = 0,19$ Дж/г, полученной при близком режиме СМН в монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ [36] и $W_{max} = 0,12$ Дж/г в высокопрочных монокристаллах $Ni_{24,5}Ti_{50,5}Pd_{25}$, в которых ДЭПФ наводили за счет тренировки в циклах охлаждение/нагрев под нагрузкой [50].

3.2 Эффект ферроэластичности и его циклическая стабильность в состаренных в мартенситном состоянии под нагрузкой закаленных монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$, ориентированных вдоль $[001]_{B2}$ -направления

На рисунке 3.8 представлена кривая «напряжение-деформация» при температуре испытания $T = 238$ К $< M_f$, при которой исходные закаленные кристаллы сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ полностью находятся в мартенситной фазе.

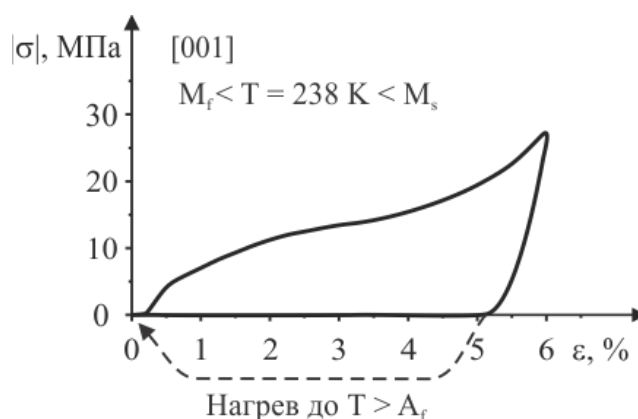


Рисунок 3.8 – Кривые $\sigma(\epsilon)$, демонстрирующие развитие ЭПФ при $T = 238 \text{ K} < M_s$ вдоль $[001]_{B2}$ -направления в исходных закаленных кристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$.

Деформация образца развивается за счет переориентации самоаккомодирующей многовариантной структуры $L1_0$ -мартенсита. При обратном $L1_0$ - $B2$ МП образец восстанавливает свои первоначальные размеры после разгрузки и дальнейшего нагрева образца выше температуры конца обратного МП (A_f). В данном случае в исходных закаленных кристаллах до СМН наблюдается ЭПФ величиной деформации $\epsilon = -(5,1 \pm 0,3) \%$. Полученное экспериментальное значение обратимой деформации близко к теоретическим значениям деформации $B2$ - $L1_0$ превращения при деформации сжатием вдоль $[001]_{B2}$ -направления $\epsilon_0 = -6,2 \%$.

В работе для исследования влияния старения в мартенсите на закономерности развития деформации кристаллов в мартенситном состоянии выбраны монокристаллы после режима II СМН ($T_{\text{СМН}} = 423 \text{ K}$ в течение 1 часа под действием сжимающих напряжений $\sigma_{\text{СМН}} = 450 \text{ МПа}$ при заданной деформации $\epsilon_3 = -7,5 \%$). Как было показано в подразделе 3.1 после СМН (режим II) вдоль $[110]_{B2}$ -направления формируется стабилизированный вариант $L1_0$ -мартенсита V1 при развитии прямого МП в циклах охлаждение/нагрев (рисунок 3.9), который способствует увеличению размеров образца вдоль $[001]_{B2}$ -направления до $\epsilon = +(9,0 \pm 0,3) \%$. Это создает условия для наведения эффекта ферроэластичности (ФЭ) под действием сжимающих напряжений вдоль $[001]_{B2}$ -направления посредством обратимого движения двойниковых границ при переориентации мартенситных вариантов под нагрузкой.

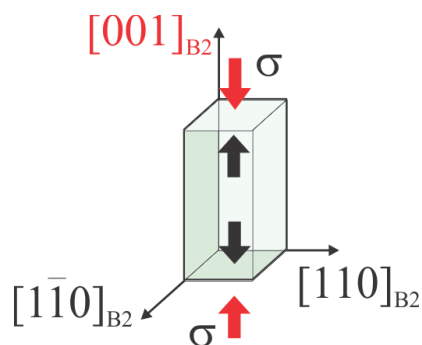


Рисунок 3.9 – Схема нагрузки/разгрузки вдоль $[001]_{B2}$ -направления в состаренных в мартенситном состоянии под нагрузкой закаленных монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$, при исследовании ФЭ.

Экспериментально показано, что в монокристаллах после СМН при реализации ФЭ при температуре испытания $T = 300 \text{ K} < M_f = 341 \text{ K}$ под действием сжимающей нагрузки вдоль $[001]_{B2}$ -направления наблюдаются большие обратимые деформации величиной $\epsilon_{обр} = -(14,8 \pm 0,3) \%$ (рисунок 3.10), которые почти в 3 раза превышают величину ЭПФ в этих образцах в закаленном состоянии до СМН (рисунок 3.8).

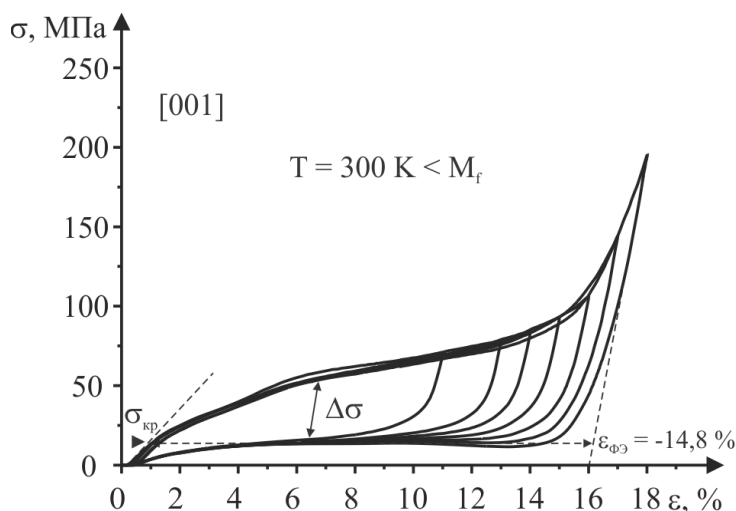


Рисунок 3.10 – Кривые $\sigma(\epsilon)$, демонстрирующие развитие эффекта ФЭ при $T = 300 \text{ K} < M_f = 341 \text{ K}$ вдоль $[001]_{B2}$ -направления после СМН в закаленных монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$.

Такая деформация связана с тем, что приложенная сжимающая нагрузка вдоль кубического $[001]_{B2}$ -направления, провоцирует переориентацию мартенситного варианта, которые сформировались в процессе СМН (V1), в более благоприятный вариант (V2/V3) по отношению к внешней нагрузке, которые приводят к сжатию образца вдоль $[001]_{B2}$ -направления и изменению размеров образца (рисунок 3.11, таблица 3.2).

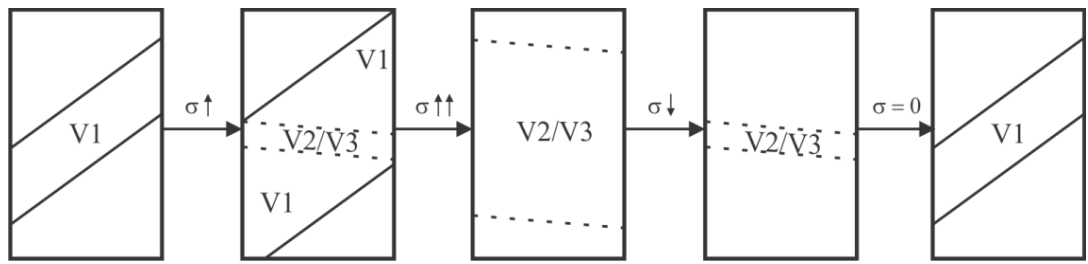


Рисунок 3.11 – Схема переориентации ориентированного варианта мартенсита (V1), сформировавшейся во время СМН вдоль $[001]_{B2}$ -направления, в благоприятный (V2/V3) по отношению к внешней нагрузке вариант мартенсита при исследовании ФЭ в состаренных в мартенсите закаленных монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$.

Таблица 3.2 – Ориентационные соотношения решеток B2-фазы и $L1_0$ -мартенсита для кристаллов NiFeGa(Co)

Вариант	Соответствие решеток B2 и $L1_0$			Деформация превращения вдоль $[001]_{B2}$ -направления
	$[100]_{L1_0}$	$[010]_{L1_0}$	$[001]_{L1_0}$	
V1	$[110]_{B2}$	$[\bar{1}10]_{B2}$	$[001]_{B2}$	+13,5 %
V2	$[\bar{1}01]_{B2}$	$[101]_{B2}$	$[010]_{B2}$	-6,2 %
V3	$[011]_{B2}$	$[0\bar{1}1]_{B2}$	$[100]_{B2}$	-6,2 %

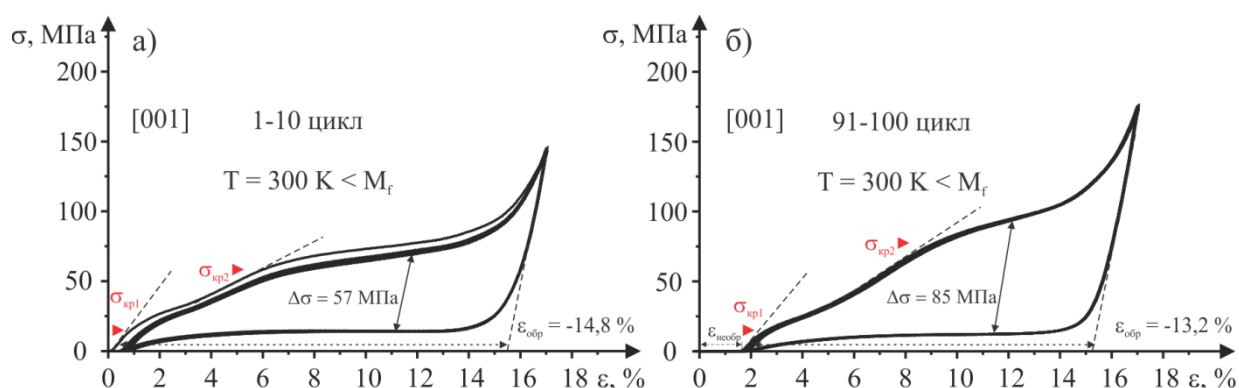
Как показано на рисунке 3.11, рост заданной деформации приводит к увеличению объемной доли варианта мартенсита V2/V3 и к постепенному исчезновению варианта мартенсита V1. Затем при разгрузке происходит обратный переход из варианта V2/V3 в V1, и образец восстанавливает первоначальную форму. Сформировавшийся во время СМН ориентированный вариант V1 является стабильным и обладает минимальной энергией Гиббса по сравнению с другими вариантами V2/V3. Поэтому высокоэнергетические варианты V2/V3 при снятии сжимающей нагрузки испытывают переориентацию в низкоэнергетический вариант V1, стабилизированный СМН. Данный механизм подтверждается in-situ наблюдениями в циклах нагрузка/разгрузка при исследовании ФЭ, выполненными на состаренных в мартенсите под нагрузкой монокристаллах сплавов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$, $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$ [36, 46]. Аналогично большие обратимые деформации $\epsilon_{обр} = -15,0\%$ вдоль $[001]_{B2}$ -направления при проявлении ФЭ получены в состаренных в мартенсите монокристаллах близкого к исследованному сплаву состава $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$ [48].

В этом случае максимальная обратимая деформация вдоль [001]-направления при переориентации мартенситных вариантов определяется степенью тетрагональности мартенсита [5]

$$\varepsilon_{обр} = \frac{a_M - c_M}{c_M} \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

где $a_M = 0,381$ нм, $c_M = 0,327$ нм параметры решетки L1₀-мартенсита для NiFeGaCo кристаллов [16]. Тогда максимальный ресурс обратимой деформации при проявлении ФЭ составляет 16,5 %, что на 1,7 % превышает экспериментально полученных значений в исследуемых монокристаллах.

На рисунке 3.12 а, б приведены кривые $\sigma(\varepsilon)$ при $T = 300$ К, демонстрирующие развитие ФЭ в зависимости от числа изотермических циклов нагрузка/разгрузка вдоль [001]_{B2}-направления для закаленных монокристаллов сплава Ni₄₉Fe₁₈Ga₂₇Co₆, состаренных под нагрузкой в мартенситном состоянии.



а – 1 – 10 цикл; б – 91 – 100 цикл.

Рисунок 3.12 – Кривые зависимости $\sigma(\varepsilon)$ от числа изотермических циклов при $T = 300$ К вдоль [001]_{B2}-направления для закаленных монокристаллов Ni₄₉Fe₁₉Ga₂₇Co₆, состаренных под нагрузкой в мартенситном состоянии.

В изотермических циклах величина заданной деформации составляла $\varepsilon_3 = -17$ %. Показано, что после первого цикла закаленные монокристаллы проявляют необратимую деформацию величиной 0,5 %. Величина обратимой деформации при реализации ФЭ с 1 по 10 цикл не зависит от числа циклов и равна $\varepsilon_{обр} = -(14,8 \pm 0,3)$ % (рисунок 3.12 а). Далее с ростом числа циклов необратимая деформация медленно увеличивается в 91 – 100 циклах, величина обратимой деформации уменьшается до $\varepsilon_{обр} = -(13,2 \pm 0,3)$ % (рисунок 3.12 б). С увеличением числа циклов более четко проявляется стадийность в процессе нагрузки на

кривых $\sigma(\varepsilon)$ при реализации ФЭ. Первая стадия протекает с низким уровнем критических напряжений образования мартенсита $\sigma_{кр1} = 16$ МПа, деформацией $\approx 6,0$ %, которая является обратимой при снятии нагрузки, и механическим гистерезисом $\Delta\sigma = 34$ МПа, характеризующим рассеяние энергии. На второй стадии деформация развивается при более высоких значениях деформирующих напряжений $\sigma_{кр2} = 56$ МПа и $\Delta\sigma = 57$ МПа. С увеличением числа циклов до 100 цикла $\sigma_{кр1} = 16$ МПа практически не изменяется, а $\sigma_{кр2}$ и $\Delta\sigma$ растут до 77 и 85 МПа соответственно (рисунок 3.12).

На рисунке 3.13 представлена зависимость механического гистерезиса $\Delta\sigma$ и необратимой деформации $\varepsilon_{необр}$ на второй стадии с ростом циклических воздействий при проявлении ФЭ от 1 до 100.

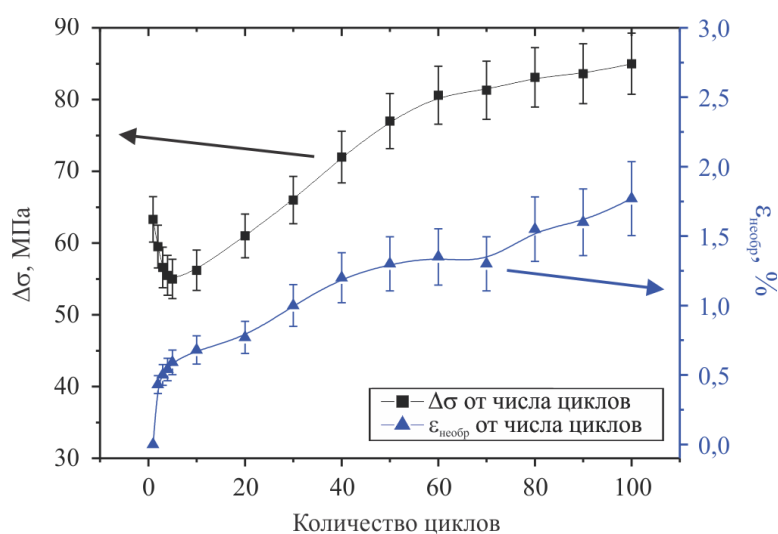
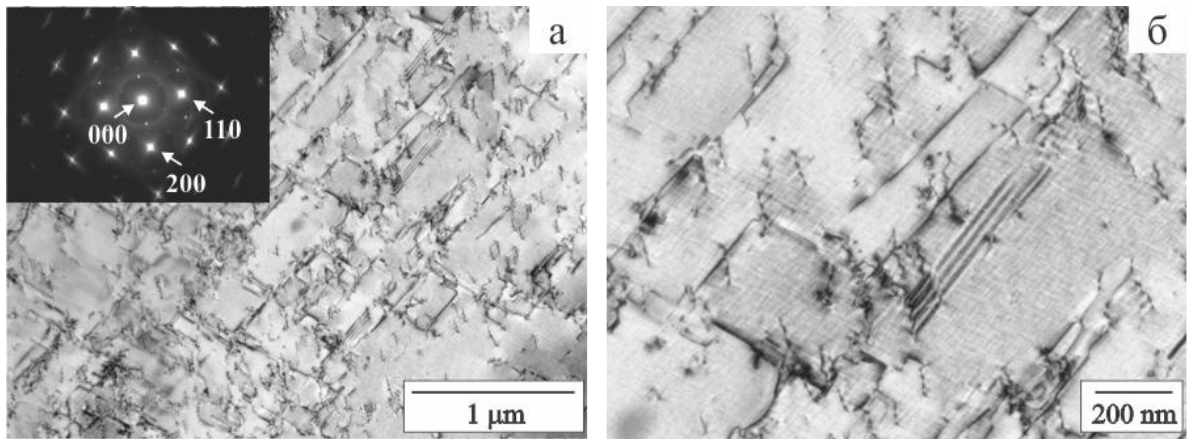


Рисунок 3.13 – Кривые зависимости $\Delta\sigma$ и $\varepsilon_{необр}$ от количества циклов при проявлении ФЭ при $T = 300$ К вдоль $[001]_{B2}$ -направления для состаренных в мартенситном состоянии под нагрузкой закаленных монокристаллов $Ni_{49}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$.

С увеличением количества циклов происходит рост $\Delta\sigma$: величина $\Delta\sigma$ с пятого по сотый цикл возрастает с 57 до 85 МПа соответственно. Одновременно с механическим гистерезисом растет величина необратимой деформации до $\varepsilon_{необр} = 1,6$ %.

На рисунке 3.14 представлена микроструктура закаленных кристаллов после 100 циклических воздействий при проявлении ФЭ.



а – светлопольное изображение и соответствующая микродифракция, ось зоны $[011]_{B2}$;
 б – светлопольное изображение при большем увеличении.

Рисунок 3.14 – Микроструктура состаренных в мартенситном состоянии под нагрузкой закаленных монокристаллов сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$, полученная после 100 циклов ФЭ вдоль $[001]_{B2}$ -направления.

Увеличение необратимой деформации и механического гистерезиса при ФЭ происходит за счет накопления дислокации и комплексных дефектов (дефектов упаковки и антифазные границы), что демонстрируют исследования просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 3.14 а, б).

Для исследования температурной зависимости эффекта ФЭ после II режима СМН выбраны температуры испытания в широком интервале от 203 до 373 К. Исходя из кривых ДЭПФ, полученных вдоль $[001]_{B2}$ -направления после II режима СМН, для исследования деформационного поведения в циклах нагрузка/разгрузка выделены три участка температур $T < M_f$, $M_f < T < A_f$, $T > A_f$ (рисунок 3.15).

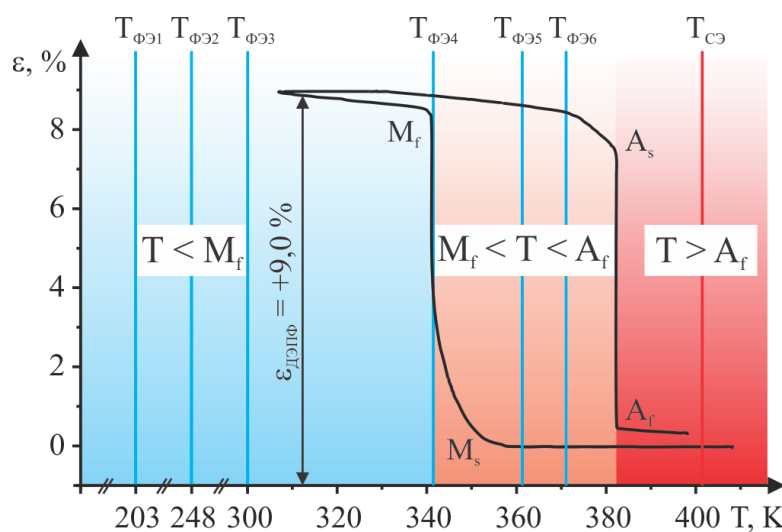
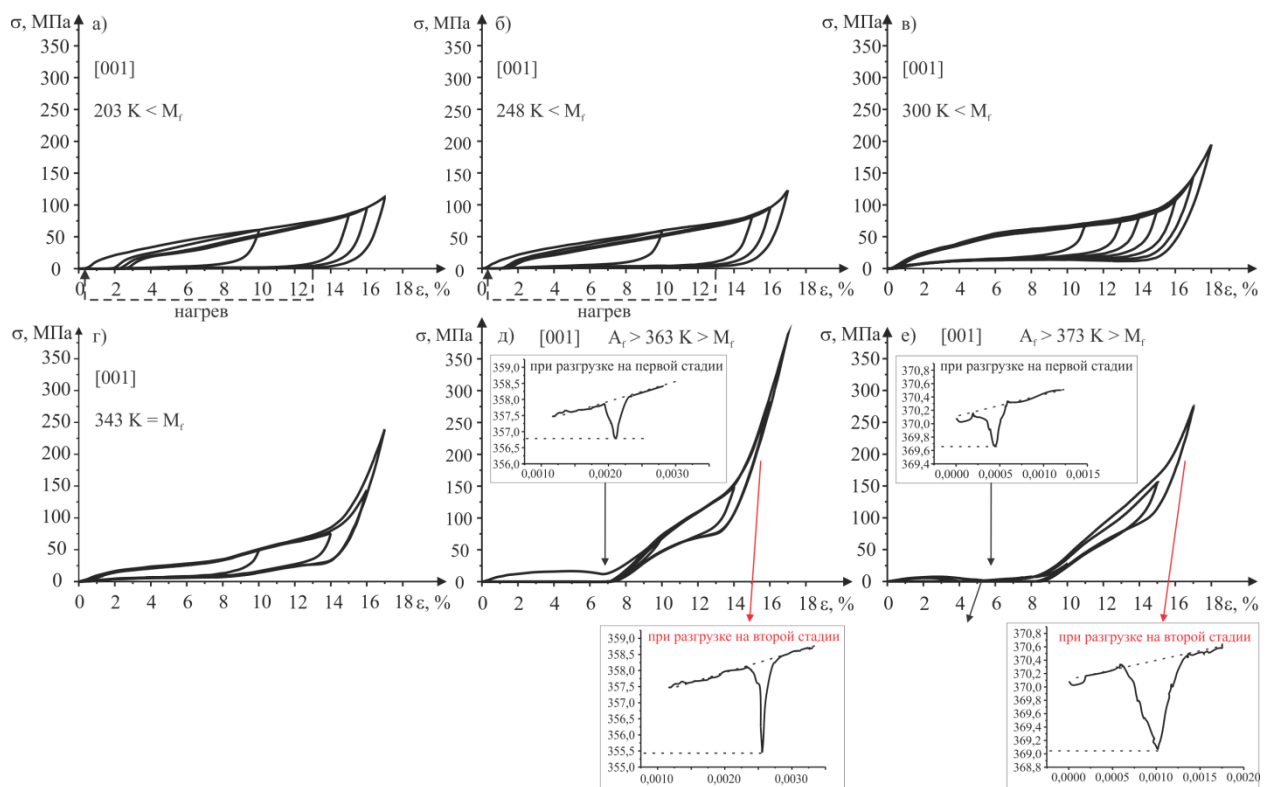


Рисунок 3.15 – Кривые $\epsilon(T)$, полученные при реализации ДЭПФ после II режима СМН в закаленных монокристаллах $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$.

На первом участке $T < M_f$ (рисунке 3.16 а, б) показано, что при температурах $T_{ФЭ1} = 203$ К и $T_{ФЭ2} = 248$ К вдоль $[001]_{B2}$ -направления эффект ФЭ не наблюдается. По сравнению с кривыми ФЭ при $T_{ФЭ3} = 300$ К (рисунок 3.16 в) при температурах испытания $T_{ФЭ1}$ и $T_{ФЭ2}$ полная обратимая деформация реализуется при разгрузке и дальнейшем нагреве образца выше температуры A_f , т. е. наблюдается ЭПФ. При этом при данных температурах величина обратимой деформации $\varepsilon_{обр} = -(14,8 \pm 0,3)$ % почти в 3 раза больше, чем в исходном состоянии в закаленных кристаллах до СМН $\varepsilon = -(5,1 \pm 0,3)$ %. Таким образом, если силы трения для обратимого движения двойниковых или межфазных границ в мартенсите превышают величину деформирующих напряжений в кристаллах после СМН, то наблюдается стабилизация вариантов мартенсита V2/V3, полученных под нагрузкой. Следовательно, одним из основных условий наблюдения как СЭ, так и ФЭ является следующее: деформирующие напряжения для развития МП под сжимающей нагрузкой или для переориентации мартенситных вариантов должны быть выше величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ [51].



а – $T_{ФЭ1} = 203$ К; б – $T_{ФЭ2} = 248$ К; в – $T_{ФЭ3} = 300$ К;

г – $T_{ФЭ4} = 343$ К, д – $T_{ФЭ5} = 363$ К; е – $T_{ФЭ6} = 373$ К.

Рисунок 3.16 – Кривые $\sigma(\varepsilon)$, демонстрирующие развитие эффект ФЭ, при различных температурах испытания вдоль $[001]_{B2}$ -направления в закаленных кристаллах

$Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$.

При увеличении температуры испытания от $T_{ФЭ3} = 300 \text{ К}$ до $T_{ФЭ4} = 343 \text{ К} = M_f$ кристаллы после СМН проявляют ФЭ с максимальными значениями обратной деформации $\varepsilon_{обр} = -(14,8 \pm 0,3) \%$ в циклах нагрузка/разгрузка (рисунок 3.16 в, г). Необходимо отметить, что уже при $T_{ФЭ4} = 343 \text{ К}$ на кривых $\sigma(\varepsilon)$ четко наблюдаются две стадии развития деформации. С ростом температуры испытания до $T_{ФЭ5} = 363 \text{ К}$, $T_{ФЭ6} = 373 \text{ К}$ стадийность на кривых ФЭ проявляется четче (рисунок 3.16 д, е). По сравнению с кривыми ФЭ при $T_{ФЭ1} = 300 \text{ К}$ $\sigma_{кр1}$ и $\Delta\sigma_1$ на первой стадии уменьшаются почти в 2 раза, а на второй стадии, наоборот, увеличиваются. Первая стадия характеризуется низкими критическими напряжениями $\sigma_{кр} < 5 - 15 \text{ МПа}$ и деформацией $8 - 9 \%$, которая является обратимой при дальнейшем нагреве после снятия нагрузки, а вторая стадия представляет собой кривую СЭ с $\sigma_{кр} < 100 \text{ МПа}$ и $\Delta\sigma \geq 50 \text{ МПа}$. Суммарная обратимая деформация на двух стадиях достигает -13% .

При температуре $T_{ФЭ6} = 373 \text{ К} \approx A_f$ (рисунок 3.16 е) первая стадия характеризуется близкими к нулю деформирующими напряжениями. Такие низкие напряжения могут способствовать получению больших магнитоиндуцированных обратимых деформаций в исследуемых кристаллах после СМН.

Для выяснения физической причины появления данных стадий на кривых $\sigma(\varepsilon)$ в температурном интервале развития МП были определены изменения температуры образца в циклах нагрузка/разгрузка (эластокалорический эффект). При развитии деформации за счет переориентации мартенситных вариантов и/или других механизмах пластической деформации (скольжение/двойникование) может наблюдаться слабое увеличение температуры образца. Тогда как, если деформация развивается за счет прямого и обратного МП, то данный процесс в адиабатических условиях характеризуется значительными до $6 - 10 \text{ К}$ (для сплавов NiFeGaCo) калорическими эффектами [52, 53]. При развитии прямого МП под нагрузкой происходит выделение тепла, а при обратном МП при разгрузке, наоборот, поглощение. Исследование эластокалорического эффекта при $T \leq 343 \text{ К}$ показало отсутствие значительных калорических эффектов. Этот факт является косвенным подтверждением развития обратимой деформации до $\varepsilon_{обр} = -(14,8 \pm 0,3) \%$ в кристаллах после СМН за счет переориентации вариантов мартенсита без развития МП.

Тогда как исследование эластокалорического эффекта при температурах испытания в температурном интервале развития МП при $T_{ФЭ5} = 363 \text{ К}$, $T_{ФЭ6} = 373 \text{ К}$ (рисунок 3.16 д, е) показало, что на кривых ФЭ на первой стадии при нагрузке наблюдается обратный калорический эффект – поглощение тепла. На второй стадии происходит выделение тепла при нагрузке, и поглощение тепла при разгрузке, что соответствует развитию прямого и обратного МП при проявлении СЭ. Предполагается, что вблизи температур $M_f < T < A_f$ под

сжимающей нагрузкой вдоль $[001]_{B2}$ -направления в исследуемых кристаллах сначала наблюдается обратное МП стабилизированного варианта $L1_0$ -мартенсита в аустенит при низких критических напряжениях. При дальнейшем увеличении деформирующих напряжений имеет место развитие МП под нагрузкой с образованием другого варианта мартенсита, который характеризуется сжимающей деформацией вдоль $[001]_{B2}$ -направления, т. е. в данном температурном интервале переориентация мартенситных вариантов осуществляется через развитие обратного и прямого МП под нагрузкой.

Третий участок связан с наблюдением эффекта СЭ выше температуры конца обратного МП $A_f = 383 \text{ K} < T_{CЭ} = 403 \text{ K}$ за счет развития прямого и обратного МП (рисунок 3.17).

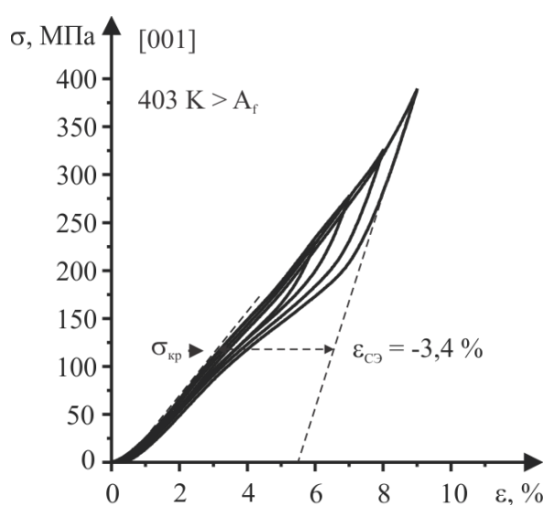


Рисунок 3.17 – Сверхэластичность вдоль $[001]_{B2}$ -направления в состаренных в мартенситном состоянии под нагрузкой закаленных монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$.

На рисунке 3.17 показано, что образец деформируется до $-3,4\%$ с $\sigma_{кр} = 120 \text{ МПа}$ и $\Delta\sigma = 122 \text{ МПа}$. Такое значение обратимой деформации в 5 раз меньше значений, полученных при исследовании ФЭ.

Таким образом, экспериментально показано, что за счет СМН закаленные монокристаллы $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ проявляют большие обратимые деформации при проявлении ФЭ до $-(14,8 \pm 0,3)\%$ при деформации сжатием с низкими критическими напряжениями образования мартенсита $\sigma_{кр} < 20 \text{ МПа}$ в широком температурном интервале $300 - 343 \text{ K}$. При циклических воздействиях состаренные в мартенситном состоянии закаленные кристаллы $Ni_{49}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$, ориентированные вдоль $[001]_{B2}$ -направления, демонстрируют деградацию свойств ФЭ при увеличении числа циклов нагрузка/разгрузка с 1 до 100 – увеличивается рассеяние энергии, а обратимая деформация уменьшается за счет дислокационного скольжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На $[001]_{B2}$ -монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{19}Ga_{27}Co_6$ выяснено влияние режима старения в мартенситном состоянии под нагрузкой вдоль $[110]_{B2}$ -направления на закономерности развития мартенситных превращений и величину двустороннего эффекта памяти формы. Экспериментально показано, что повышение температуры старения от $T_{CMH} = 373$ К до $T_{CMH} = 423$ К и соответственно внешних сжимающих напряжений от $\sigma_{CMH} = 300$ МПа до $\sigma_{CMH} = 450$ МПа приводит к:

- увеличению обратимой деформации при проявлении двустороннего эффекта памяти формы вдоль $[001]_{B2}$ -направления от +7,0 до +9,0 %;

- уменьшению температурных интервалов развития мартенситных превращений, т. е. наблюдению взрывоподобного превращения;

- сдвигу температур начала и конца прямого и обратного мартенситного превращения в область высоких температур на 54 К;

- увеличению внутренних напряжений от 8,5 МПа до 37,5 МПа и повышению работы выхода с 0,004 до 0,14 Дж/г, которую может совершить образец в циклах охлаждения/нагрев при проявлении двустороннего эффекта памяти формы.

2. Экспериментально показано, что эффективным режимом старения в мартенситном состоянии под нагрузкой является старение при температуре $T_{CMH} = 423$ К в течение 1 часа под действием сжимающих напряжений $\sigma_{CMH} = 450$ МПа при заданной деформации $\varepsilon_3 = -7,5$ %.

3. В монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$, состаренных в мартенситном состоянии при $T_{CMH} = 423$ К под сжимающей нагрузкой $\sigma_{CMH} = 450$ МПа созданы условия для проявления больших обратимых деформаций $\varepsilon_{обр} = -(14,8 \pm 0,3)$ % в циклах нагрузка/разгрузка с последующим нагревом в широком температурном интервале от 300 до 373 К.

4. Впервые в монокристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ при комнатной температуре ($T = 300$ К) получена большая обратимая деформация при проявлении ферроэластичности до $\varepsilon_{обр} = -(14,8 \pm 0,3)$ % в циклах нагрузка/разгрузка за счет переориентации мартенситных вариантов под действием сжимающей нагрузки. Исследованные кристаллы демонстрируют достаточно высокую стабильность ферроэластичности в циклах нагрузка/разгрузка с максимальной величиной обратимой деформации: при увеличении числа циклов до 100 величина обратимой деформации $\varepsilon_{обр}$ уменьшается на 1,6 %.

5. Исследование температурной зависимости обратимой деформации в циклах нагрузка/разгрузка вдоль $[001]_{B2}$ -направления при сжатии в состаренных в мартенситном состоянии при $T_{CMH} = 423$ К, $\sigma_{CMH} = 450$ МПа закаленных кристаллах сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$

показало, что при температуре испытания $M_f < T < A_f$ наблюдается двухстадийные кривые течения с обратным эластокалорическим эффектом при нагрузке на первой стадии. Первая стадия характеризуется низкими критическими напряжениями $\sigma_{кр} \approx 5 - 15$ МПа и деформацией 8 – 9 %, которая является обратимой при дальнейшем нагреве после снятия нагрузки, а вторая стадия представляет собой кривую сверхэластичности с $\sigma_{кр} \approx 100$ МПа и $\Delta\sigma \geq 50$ МПа. Суммарная обратимая деформация на двух стадиях достигает -13 %.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Отцука [и др.]. – М. : Металлургия, 1990. – 222 с.
2. Термоупругие мартенситные превращения в монокристаллах, содержащих дисперсные частицы / Ю. И. Чумляков [и др.] // Изв. Вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 8. – С. 96–108.
3. Кокорин В. В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах // В. В. Кокорин. – Киев: Наук. Думка, 1987. – 168 с.
4. Martensite aging – avenue to new high temperature shape memory alloys / T. Niendorf [et al.] // Acta Mater. – 2015. – V. 89. – P. 298–304.
5. Otsuka K. Mechanism of martensite aging effects and new aspects / K. Otsuka, X. Ren // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – V. 312. – P. 207–218.
6. Martensite stabilization in a high temperature Ni–Mn–Ga alloy / C. Seguí [et al.] // Scripta Mater. – 2005. – V. 53. – P. 315–318.
7. Effect of annealing and heating/cooling rate on the transformation temperatures of NiFeGa alloy / Yu H. J. [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 470. – P. 237–240.
8. Курдюмов Г. В. Превращения в железе и стали / Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин. – М. : Наука, 1977. – 238 с.
9. Хунджуа А. Г. Эффект памяти формы и сверхупругость // А. Г. Хунджуа. – М. : МГУ, 2010. – 32 с.
10. Бойко В. С. Обратимая пластичность кристаллов / В. С. Бойко, Р. И. Гарбер, А. М. Косевич – М. : Наука, 1991. – 280 с.
11. Лободюк В. А. Мартенситные превращения / В. А. Лободюк, Э. И. Эстрин. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 352 с.
12. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В. Э. Гюнтер [и др.] // Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
13. Phase transformations in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys / T. Omori [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – V. 378. – P. 403–408.
14. Effect of atomic order on the martensitic transformation of Ni–Fe–Ga alloys / R. Santamarta [et al.] // Scripta Mater. – 2006. – V. 54. – № 12. – P. 1985–1989.
15. Inter-martensitic transitions in Ni–Fe–Ga single crystals / R. F. Hamilton [et al.] // Acta Mater. – 2007. – V. 55. – № 14. – P. 4867–4876.

16. Тимофеева Е. Е. Закономерности термоупругих мартенситных превращений, эффекта памяти формы и сверхэластичности в монокристаллах ферромагнитных сплавов Ni-Fe-Ga-(Co): дис. ... канд. физ-мат. наук / Е. Е. Тимофеева. – Томск, 2012. – 195 с.
17. On the stress-assisted magnetic-field-induced phase transformation in Ni₂MnGa ferromagnetic shape memory alloys / Н. Е. Karaca [et al.] // *Acta Mater.* – 2007. – V. 43. – P. 4189–4199.
18. Magnetic field-Induced phase transformation in NiMnCoIn magnetic shape-memory alloys — a new actuation mechanism with large work output / Н. Е. Karaca [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – P. 983–998.
19. Панченко Е. Ю. Закономерности термоупругих мартенситных превращений и механизмы ориентационной зависимости функциональных свойств в монокристаллах однофазных и гетерофазных сплавов с B2(L2₁) сверхструктурой: дис. ... д-р. физ-мат. наук / Е. Ю. Панченко. – Томск, 2013. – 453 с.
20. Гюнтер В. Э. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы / В. Э. Гюнтер, В. Н. Ходоренко, Т. Л. Чекалкин. – Изд-во Том. ун-та, 2011. – Т. 1. – 536 с.
21. Ферромагнетики с памятью формы / А. Н. Васильев [и др.] // *Успехи физических наук.* – 2003. – Т. 173. – № 6. – С. 577–608.
22. Olson В. В. Martensite / В. В. Olson, W. S. Owen // ASM International, 1992. – 330 p.
23. One-way and two-way shape memory effect in ferromagnetic NiFeGaCo single crystals / Е. Е. Timofeeva [et al.] // *Mater. Sci. and Eng. A.* – 2015. – V. 640. – P. 465–470.
24. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы / В. Э. Гюнтер [и др.]. – М. : Изд. Томского университета, 1998. – 486 с.
25. Материалы с эффектом памяти формы: справ. изд-во / под ред. В. А. Лихачева. – СПб: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1998. – Т. 2. – 374 с.
26. Magnetic field and stress induced martensite reorientation in NiMnGa ferromagnetic shape memory single crystals / Н. Е. Karaca [et al.] // *Acta Mater.* – 2006. – V. 54. – №. 1. – P. 233–245.
27. Ларченкова Н. Г. Закономерности проявления и циклическая стабильность функциональных свойств гетерофазных монокристаллов сплава NiFeGaCo с памятью формы: дис. ... канд. физ-мат. наук / Н. Г. Ларченкова. – Томск, 2019. – 185 с.
28. Kumar P. K. Introduction to shape memory alloys / P. K. Kumar, D. C. Lagoudas. – Modeling and Engineering Applications. – 2008. – P. 1–51.
29. Otsuka K. Shape memory materials / K. Otsuka, C. M. Wayman. – Cambridge University PRESS, 1998. – 284 p.

30. Burst-like superelasticity and elastocaloric effect in [011] oriented $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ single crystals / D. Zhao [et al.] // *Scripta Mater.* – 2018. – V. 149. – P. 6–10.
31. Анизотропия деформации памяти формы в монокристалле сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ / В. И. Николаев [и др.] // *Письма в ЖТФ.* – 2020. – Т. 4. – В. 3. – С. 3–5.
32. Механизм ориентационной зависимости циклической стабильности сверхэластичности в монокристаллах сплава NiFeGaCo при деформации сжатием / Е. Е. Тимофеева [и др.] // *Изв. Вузов. Физика.* – 2016. – Т. 59. – № 8. – С. 114–122.
33. *Металловедение* / И. И. Новиков [и др.]; под ред. В. С. Золоторевского. – М. : Издательский Дом МИСиС, 2009. – Т. 2. – 528 с.
34. Martensite stabilization and thermal cycling stability of two-phase NiMnGa -based high-temperature shape memory alloys / S. Yang [et al.] // *Acta metall.* – 2012. – V. 60. – P. 4255–4267.
35. Влияние термической обработки на закономерности термоупругих мартенситных превращений в ферромагнитных монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ / Панченко Е. Ю. [и др.] // *Изв. Вузов. Физика.* – 2010. – Т. 53. – № 11. – С. 96–98.
36. Two-way shape memory effect and thermal cycling stability in the low-temperature stress-induced martensite aged $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$ single crystals / E. Panchenko [et al.] // *Scripta Mater.* – 2018. – V. 150. – P. 18–21.
37. Chemical and mechanical stabilization of martensite / S. Kustov [et al.] // *Acta Mater.* – 2004. – V. 52. – P. 4547–4559.
38. Wu M. H. Isothermal Ageing of Martensite in a Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy / M. H. Wu, C. M. Wayman // *Mater. Sci. Forum.* – 1990. – V. 56–58. – P. 553–558.
39. Aging effect in paraelectric state of ferroelectrics: Implication for a microscopic explanation of ferroelectric deaging / D. Xue [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 082902.
40. Effect of Stress-Induced Martensite Aging on Martensite Variant Reorientation Strain in NiMnGa Single Crystals / E. Panchenko [et al.] // *Shape Memory and Superelasticity.* – 2020. – V. 6. – P. 29–34.
41. Martensite aging effects on the dynamic properties of Au–Cd shape memory alloys: Characteristics and modeling / D. Xue [et al.] // *Acta Mater.* – 2011. – V. 59. – P. 4999–5011.
42. Characteristics and mechanism of martensite ageing effect in Au–Cd alloys / Y. Murakami [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1997. – V. 237. – P. 87–101.
43. Fatigue properties of a pseudoelastic NiTi alloy: Strain ratcheting and hysteresis under cyclic tensile loading / C. Maletta [et al.] // *International Journal of Fatigue.* – 2014. – V. 66. – P. 78–85.

44. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений / А. Н. Зайдель. – М. : Наука, 1968. – 96 с.
45. Тойберт П. Оценка точности результатов измерений / П. Тойберт. – М. : Энергоатомиздат, 1988. – 88 с.
46. Influence of Stress-induced Martensite Ageing on the Shape Memory Effects in As-grown and Quenched [011]-oriented Single Crystals of $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ Alloy / A. B. Tokhmetova [et al.] // *Mater. Res. Proc.* – 2018. – V. 9. – P. 48–52.
47. Влияние режима старения в мартенситном состоянии под сжимающей нагрузкой на двусторонний эффект памяти формы в монокристаллах ферромагнитного сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ / А. Б. Тохметова [и др.] // *Письма в ЖТФ.* – 2020. – Т. 46. – В. 12. – С. 51–54.
48. Giant rubber-like behavior induced by martensite aging in $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_4$ single crystals / E. Panchenko [et al.] // *Scripta Mater.* – 2019. – V. 162. – P. 387–390.
49. Magnetic anisotropy in Ni–Fe–Ga–Co ferromagnetic shape memory alloys in the single-variant state / H. Morito [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – P. 076001.
50. Work production using the two-way shape memory effect in NiTi and a Ni-rich NiTiHf high-temperature shape memory alloy / K. C. Atli [et al.] // *Smart Mater. Struct.* – 2015. – V. 24. – P. 125023.
51. Liu Y. N. Criteria for pseudoelasticity in near equiatomic NiTi shape memory alloys / Y. N. Liu, S. P. Galvin // *Acta Mater.* – 1997. – V. 45. – P. 4431–4439.
52. Elastocaloric cooling potential of NiTi, Ni_2FeGa and CoNiAl / G. J. Pataky [et al.] // *Acta Mater.* – 2015. – V. 96. – P. 420–427.
53. Elastocaloric cooling capacity of shape memory alloys – Role of deformation temperatures, mechanical cycling, stress hysteresis and in homogeneity of transformation / Y. Wu [et al.] // *Acta Mater.* – 2017. – V. 135. – P. 158–176.