

Санкт-Петербургский государственный университет

Механика и математическое моделирование

Механика деформируемого твердого тела

Газизуллина Айгуль Рамилевна



Функциональные свойства монокристаллов сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$   
с памятью формы

Магистерская диссертация

Научный руководитель:

Профессор кафедры общей математики и информатики,

д. ф.-м. н. Реснина Н.Н.

Рецензент:

Старший научный сотрудник Лаборатории физики прочности,

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

к. ф.-м. н. Дамаскинская Е.Е.

Санкт-Петербург

2017

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Mechanics and Mathematical Modeling

Mechanics a deforming solid body

Gazizullina Aigul



Functional properties of  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  shape memory single crystals

Master's Thesis

Scientific supervisor:

Professor of General Mathematics and Informatics Department

Doctor of Physics and Mathematics Natalia Resnina

Reviewer:

Senior Researcher of the Laboratory of Strength Physics,

Physico-Technical Institute. A.F. Ioffe RAS,

Candidate of Physics and Mathematics Ekaterina Damaskinskaya

Saint-Petersburg

2017

## Оглавление

|  |    |
|--|----|
| Введение.....  | 4  |
| Глава 1. Обзор литературы.....   | 6  |
| 1.1. Мартенситные превращения и эффекты памяти формы.....  | 6  |
| 1.2. Мартенситные превращения в монокристаллах сплава<br>Ni-Fe-Ga.....   | 12 |
| 1.3. Эффекты памяти формы в монокристаллах Ni-Fe-Ga.....   | 18 |
| Глава 2. Цели и объекты исследования.....  | 22 |
| 2.1. Цели исследования.....  | 22 |
| 2.2. Объекты и методы исследования.....  | 24 |
| Глава 3. Результаты исследования.....  | 26 |
| 3.1. Влияние предварительной деформации на эффекты памяти<br>формы и обратимой памяти формы в [001]-монокристаллах сплава<br>Ni <sub>55</sub> Fe <sub>18</sub> Ga <sub>27</sub> .....                    | 26 |
| 3.2. Влияние напряжения на эффекты пластичности превращения и<br>памяти формы в [001]-монокристаллах сплава Ni <sub>55</sub> Fe <sub>18</sub> Ga <sub>27</sub> .....                                     | 33 |
| 3.2.1. Эффекты пластичности превращения и памяти формы в<br>режиме охлаждения и нагревания под нагрузкой.....  | 33 |
| 3.2.2. Эффекты пластичности превращения и памяти формы в<br>режиме охлаждения под нагрузкой и нагревания в свободном состоянии...37  |    |
| 3.3. Влияние предварительной деформации на генерацию реактивных<br>напряжений в [001]-монокристаллах сплава Ni <sub>55</sub> Fe <sub>18</sub> Ga <sub>27</sub> .....                                     | 41 |
| 3.4. Влияние предварительной деформации, заданной в аустенитном<br>состоянии, на эффект обратимой памяти формы в [001]-монокристаллах<br>сплава Ni <sub>55</sub> Fe <sub>18</sub> Ga <sub>27</sub> ..... | 44 |
| Заключение.....  | 47 |
| Список используемой литературы.....  | 49 |

## Введение

Сплавы с эффектом памяти формы находят широкое применение в различных отраслях техники благодаря необычной способности восстанавливать значительные неупругие деформации при разгрузке или нагревании. Несмотря на то, что к настоящему времени открыли большое количество сплавов с памятью формы, самым широко используемым сплавом является сплав на основе TiNi. Вместе с тем этот материал обладает рядом недостатков, основным из которых является низкая стабильность свойств при термо и механоциклировании. В связи с этим поиск новых материалов, функциональные свойства которых будут близки к свойствам никелида титана, является очень актуальной задачей. К одним из таких сплавов относится сплав на основе Ni-Fe-Ga – сплав Гейслера. Первоначально этот материал был синтезирован как магнитный сплав с памятью формы, однако, в последствие, было обнаружено, что величина деформации, которая может быть инициирована изменением магнитного поля, в этом сплаве оказывается незначительной по сравнению с другими магнитными сплавами с памятью формы. Поэтому сплав на основе Ni-Fe-Ga оказался неперспективным как магнитный материал. Вместе с тем исследование функциональных свойств этого сплава, в первую очередь, эффекта псевдоупругости, показало, что этот материал может быть рассмотрен в качестве обычного сплава с памятью формы и стать заменой сплавам на основе никелида титана.

Для того, чтобы сделать заключение о том, могут ли сплавы на основе Ni-Fe-Ga полноценно заменить сплавы на основе TiNi, необходимо сравнить весь комплекс функциональных свойств, который помимо эффекта псевдоупругости включает в себя эффекты пластичности превращения и памяти формы, однократный эффект памяти формы, эффект обратимой памяти формы и эффект генерации напряжений. Однако к настоящему времени в сплавах на основе Ni-Fe-Ga хорошо исследован лишь эффект псевдоупругости и показано, что параметры этого эффекта превосходят

характеристики эффекта псевдоупругости в сплавах на основе TiNi. В сплавах на основе Ni-Fe-Ga величина обратимой деформации оказывается больше, температурный интервал проявления этого эффекта шире, а стабильность воспроизведения диаграммы деформирования лучше, чем в сплавах на основе TiNi. Существует лишь несколько работ, посвященных изучению эффектов пластичности превращения и памяти формы, данные которых показывают, что величина обратимой деформации несколько ниже, чем в сплавах на основе TiNi, а зависимость величин этих эффектов от напряжения является немонотонной и нехарактерной для сплавов с памятью формы, однако причина этого остается неясной. Эффекты однократной и обратимой памяти формы, а также генерация реактивных напряжений вообще не были изучены. Таким образом, для того определить, могут ли сплавы на основе Ni-Fe-Ga конкурировать с никелидом титана, необходимо провести комплексное исследование эффектов памяти формы в этом материале, что и стало основной целью данной работы. В работе изучено проявление эффектов пластичности превращения и памяти формы при охлаждении и нагревании в различных режимах, эффект однократной памяти формы при нагревании предварительно деформированных сплавов, эффекты обратимой памяти формы при охлаждении и нагревании после различных условий предварительного деформирования и эффект генерации реактивных напряжений в монокристаллах сплава  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$  с ориентацией [001].

## **Глава 1. Обзор литературы**

### **1.1. Мартенситные превращения и эффекты памяти формы**

В настоящее время актуальным является использование интеллектуальных материалов в технических устройствах. Особенность интеллектуальных материалов заключается в том, что они способны контролировать и изменять свои свойства в зависимости от изменения внешних условий. Одним из перспективных направлений исследования интеллектуальных материалов является изучение сплавов с эффектом памяти формы. Эти сплавы способны восстанавливать свою первоначальную геометрическую форму в результате нагрева или непосредственно после снятия нагрузки. За счет таких необычных механических свойств эти сплавы нашли применение в космической, авиационной, радиоэлектронной, электротехнической, машиностроительной и медицинской промышленности [1].

Эффектом памяти формы обладают сплавы, в которых протекают термоупругие мартенситные превращения. Мартенситные превращения представляют собой структурные бездиффузионные фазовые переходы первого рода. Это вид структурных превращений, при котором происходит перестройка кристаллической решетки путем кооперативного смещения атомов на расстояния не превышающие межатомные. Такой переход кристаллической структуры из одной фазы в другую является термоупругим, и происходит под действием изменения температуры или поля напряжений. Термоупругие мартенситные превращения являются обратимыми [2].

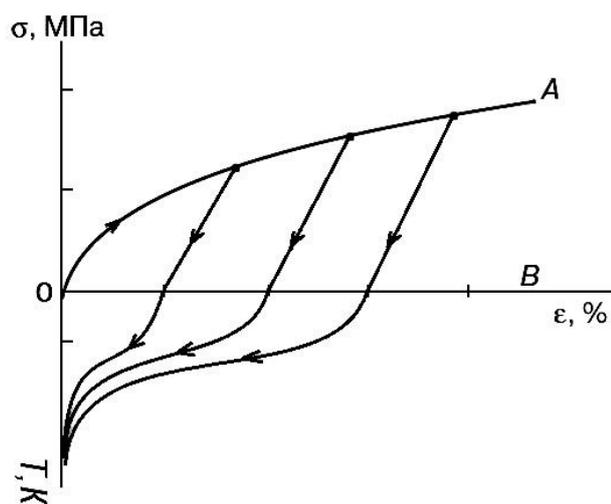


Рис.1. Зависимости  $\sigma(\epsilon)$  и  $\epsilon(T)$ , полученные при деформировании и нагревании сплава с эффекта памяти формы [3].

Сплавы с эффектом памяти формы при нагревании способны восстанавливать остаточную деформацию (рис. 1). Это связано с тем, что эти материалы способны деформироваться за счет обратимых механизмов: переориентации мартенситных кристаллов, наведения новой фазы при изотермическом деформировании или появления ориентированного мартенсита при охлаждении под нагрузкой [1]. Реализация того или иного механизма зависит от положения температуры, при которой осуществляется деформирование, относительно температур мартенситных переходов. На рис. 2 представлено изменение количества мартенситной фазы  $\Phi$  в зависимости от температуры. В интервале температур ( $M_n - M_k$ ) прямого мартенситного превращения – при охлаждении (где  $M_n$  – температура начала прямого мартенситного превращения, а  $M_k$  – температура конца прямого мартенситного перехода) деформация осуществляется за счёт образования при охлаждении ориентированных кристаллов мартенсита. При деформировании сплава в мартенситном состоянии (при температурах ниже  $M_k$ ), под действием приложенных напряжений происходит переориентация мартенситных кристаллов. Если сплав нагреть в интервале температур обратного превращения, то мартенситная фаза переходит в аустенитную, и материал восстановит свою первоначальную форму и

размеры [2]. Если деформирование сплава осуществлять при температурах ниже  $A_n$ , но выше  $M_n$  так, чтобы сплав находился в аустенитном состоянии, то под нагрузкой температуры прямого мартенситного перехода возрастут, согласно уравнению типа Клаузиуса – Клапейрона, и возникнут ориентированные кристаллы мартенсита, при разгрузке они останутся стабильными, поскольку температура деформирования ниже температуры  $A_n$ , и это еще один способ деформирования сплава за счет обратимого механизма, поскольку при последующем нагреве в интервале температур обратного превращения кристаллы мартенсита исчезнут, а с ними и деформация, которая появилась в материале в процессе деформирования [4].

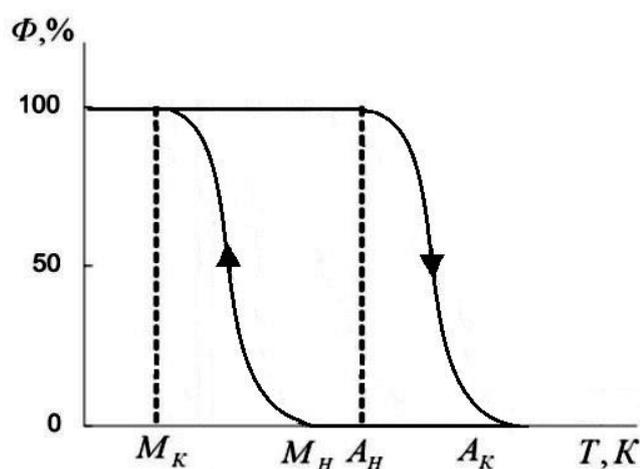


Рис.2. Зависимость содержания мартенситной фазы при прямом и обратном мартенситных превращениях [3].

Кроме эффекта однократной памяти формы, который наблюдается при нагревании предварительно деформированных образцов, сплавы с эффектом памяти формы демонстрируют ряд необычных явлений, которые связаны с реализацией термоупругих мартенситных переходов, такие как эффект псевдоупругости, эффекты пластичности превращения и памяти формы, эффект обратной памяти формы и эффект генерации реактивных напряжений [4]. В сплавах с памятью формы, в определенных условиях, можно наблюдать эффект псевдоупругости. Псевдоупругость – это способность сплавов с эффектом памяти формы накапливать при нагрузке и

восстанавливать при разгрузке большую неупругую деформацию (рис. 3). Данный эффект наблюдается, когда деформирование осуществляется в аустенитной фазе, т.е. выше температуры  $A_k$  – окончания обратного перехода. Под напряжением смещаются температуры прямого мартенситного перехода и в сплаве возникают ориентированные кристаллы мартенсита. Эти кристаллы могут существовать только под напряжением, поэтому при разгрузке они исчезают, и вся деформация восстанавливается [1].

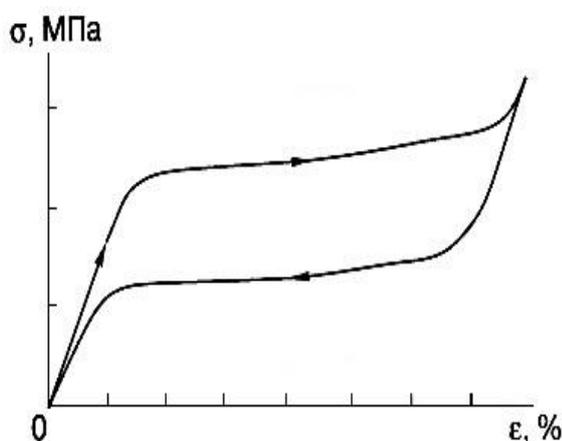


Рис.3. Кривые деформирования при реализации эффекта псевдоупругости [3].

Если прямое мартенситное превращение происходит в условиях постоянной нагрузки, то сплавы с памятью формы способны накапливать неупругую деформацию, даже при весьма малых напряжениях. Накопление деформации происходит за счет того, что при охлаждении первыми возникают и растут кристаллы, сдвиг при превращении в которых сонаправлен с действием приложенного напряжения. Деформация накапливается в интервале температур, близких к значению  $M_n$  и  $M_k$  и данное явление носит название эффект пластичности превращений (рис. 4) [5]. Деформация, накопленная за счет пластичности превращения, может частично или полностью восстановиться при последующем нагреве. Это связано с тем, сопровождается ли появление кристаллов мартенсита пластической деформацией или нет. Появление пластической, необратимой деформации определяется уровнем приложенных напряжений, пределом

дислокационного скольжения и величиной сдвига, который необходим для перестройки одной кристаллической решетки в другую [3]. Увеличение напряжения, которое действует при охлаждении, приводит к увеличению деформации, которая накапливается в образце, как за счет увеличения доли кристаллов мартенсита, в которых сдвиг со-направлен нагрузке, так и за счет увеличения вклада необратимой деформации [5].

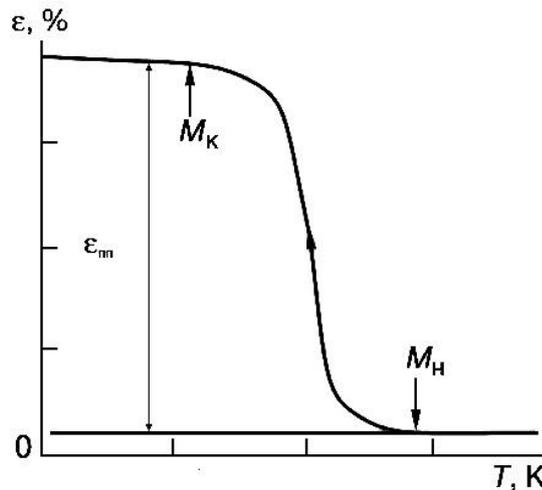


Рис.4. Зависимость  $\epsilon(T)$  при реализации эффекта пластичности превращений [3].

Эффект памяти формы может быть многократным, т.е. материал может самопроизвольно деформироваться при термоциклировании в интервале температур мартенситных переходов. Это явление называется эффектом обратной памяти формы. Причиной этого эффекта является возникновение в материале ориентированных внутренних напряжений во время предварительного деформирования. При охлаждении эти напряжения способствуют росту кристаллов мартенсита, в которых сдвиг со-направлен с действием ориентированных напряжений, и это приводит к появлению деформации и при последующем нагреве мартенситные кристаллы исчезают и деформация восстанавливается. В зависимости от того, в каком состоянии был сплав при деформировании, в мартенситном или аустенитном, различают два типа обратной памяти формы – мартенситную и аустенитную. В случае деформирования в мартенситной фазе при охлаждении будет наблюдаться

увеличение деформации, а при нагревании – уменьшение (рис. 5а). Если предварительное деформирование сплава происходит в аустенитном состоянии, то деформация уменьшается при охлаждении и увеличивается при нагревании сплава (рис. 5б) [6].

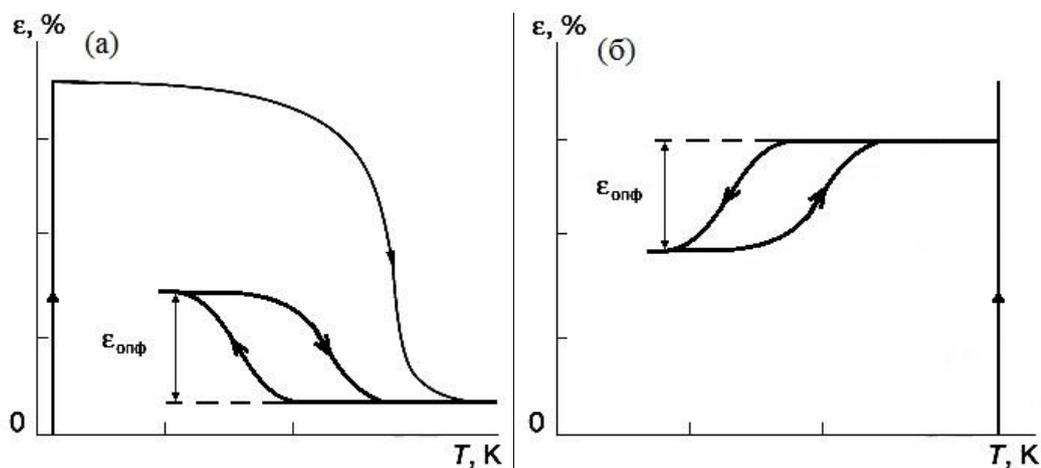


Рис.5. Зависимость  $\varepsilon(T)$  при реализации эффекта памяти формы и обратной памяти формы мартенситного (а) и аустенитного (б) типов [3].

Еще одной особенностью механического поведения сплавов с памятью формы является эффект генерации реактивных напряжений. Данное явление заключается в следующем, при нагревании предварительно деформированного сплава в условиях постоянной деформации, в нем возникают внутренние напряжения, называемые реактивными (рис. 6). Величина сгенерированных реактивных напряжений может составлять около 1000 МПа [3]. Таким образом, сплавы с памятью формы способны не только восстанавливать неупругую деформацию, но и генерировать значительные усилия.

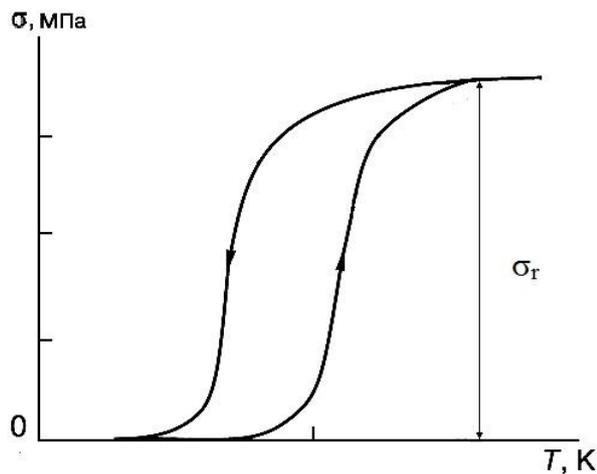


Рис.6. Зависимость  $\sigma(\varepsilon)$  при реализации эффекта генерации реактивных напряжений [3].

К сплавам с памятью формы относится большое число сплавов, однако самыми перспективными из них долгое время считались сплавы на основе TiNi, поскольку они обладают наилучшим сочетанием функциональных и технологических свойств [6]. Вместе с тем, в последнее время, большое внимание уделяют изучению структуры, мартенситных переходов и функциональных свойств в сплавах Гейслера, и в частности сплавах на основе Ni-Fe-Ga, о которых пойдет речь в следующем разделе.

## 1.2. Мартенситные превращения в монокристаллах сплава Ni-Fe-Ga

В 2002 году группой японских учёных были впервые получены сплавы Ni<sub>2</sub>FeGa [7]. Первоначально предполагали, что сплавы на основе Ni-Fe-Ga будут относиться к магнитным сплавам с памятью формы, т.е. к сплавам, в которых обратимое изменение деформации может быть инициировано не только механическим воздействием или температурой, но и магнитным полем. К таким сплавам с эффектом магнитной памяти формы относятся сплавы Гейслера, например, Ni<sub>2</sub>MnGa [7]. В работе [8] показано, что в сплавах на основе Ni-Fe-Ga структурный и магнитный переход происходят выше комнатной температуры, и температуры мартенситного перехода составляют  $M_H=305$  К и  $M_K=296$  К, а температура ферромагнитного перехода составляет  $T_K=295$  К (рис.7). В [9] установлено, что в сплавах Ni<sub>2</sub>FeGa в интервале фазовых переходов наблюдается изменение намагниченности, как и в остальных магнитных сплавах с памятью формы. Однако в работе [10] было показано, что в сплавах на основе Ni<sub>2</sub>FeGa переориентация мартенситных кристаллов не может быть инициирована изменением магнитного поля, поскольку в этих материалах высокий предел переориентации мартенситной фазы и энергии магнитного поля недостаточно для изменения ориентации кристаллов мартенсита. Поэтому эти материалы не представляют интереса, как магнитные сплавы с эффектом памяти формы, тем не менее, дальнейшие исследования свойств этих сплавов показали, что они могут быть перспективными как традиционные сплавы с эффектом памяти формы, поскольку они обладают высокими значениями обратимой деформации.

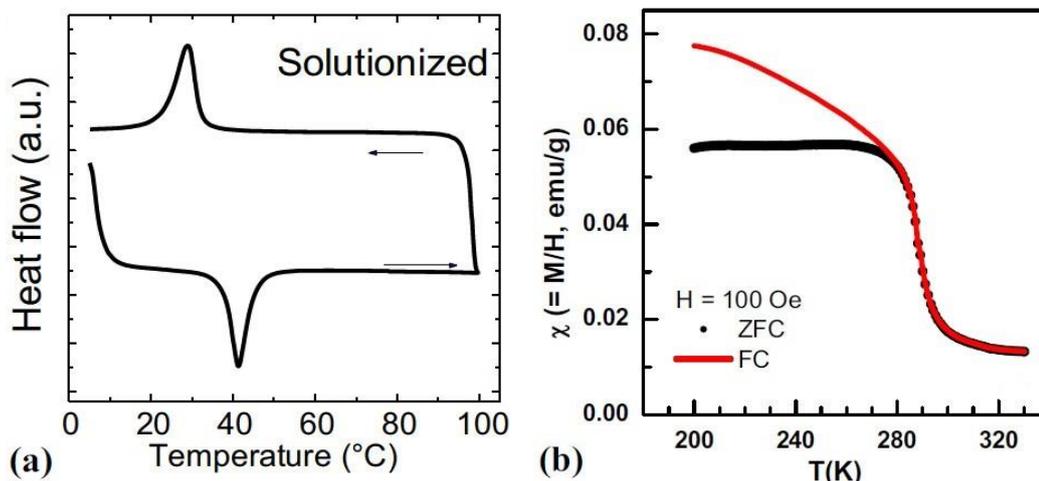


Рис.7. Калориметрические кривые, полученные при охлаждении и нагревании (а) и кривые намагниченности, полученные при охлаждении в присутствии магнитного поля и без поля (б) в сплаве Ni-Fe-Ga [8].

Сплавы системы Ni-Fe-Ga с составом, близким к стехиометрическому составу  $\text{Ni}_2\text{FeGa}$ , демонстрирует термоупругие мартенситные превращения с характеристиками, близкими к сплавам  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . В такой тройной системе исходная аустенитная и мартенситная фазы могут иметь несколько типов кристаллических структур [8].

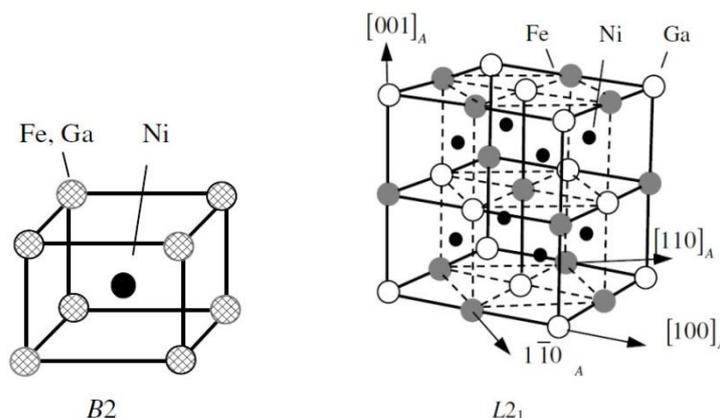


Рис.8. Структура сплава Ni-Fe-Ga в аустенитном состоянии [12].

При высокой температуре в аустенитной фазе сплав на основе Ni-Fe-Ga может находиться в неупорядоченной объемно-центрированной фазе B2 или в упорядоченной фазе  $L_{21}$  (рис. 8). В кубической B2-решетке атомы железа или галлия хаотично расположены в вершинах куба, а атом никеля – в центре.  $L_{21}$ -решетка состоит из 8 ячеек B2 фазы, в которой атомы железа и

галлия расположены в вершинах каждой из ячеек и строго чередуются в направлениях  $[100]$ ,  $[010]$  или  $[001]$ , а атом никеля – в центре каждой из 8 ячеек (рис. 8) [11]. Сплав находится в B2-фазе после закалки от высоких температур, и в  $L2_1$ -фазе – после длительного отжига при температурах  $600\text{ }^\circ\text{C}$  с медленным охлаждением [11]. При охлаждении в сплаве наблюдаются термоупругие мартенситные превращения из B2 фазы в  $L1_0$  фазу или из  $L2_1$  структуры в мартенситную фазу, с семислойной модулированной (14M), пятислойной модулированной (10M) структурой, или с тетрагональной  $L1_0$  структурой (рис. 9) [11]. Переход из кубической структуры  $L2_1$  в модулированную 10M/14M структуру осуществляется с помощью комбинации сдвига и перемешивания, который является первым этапом многократных стадий преобразования, приводящих к структуре  $L1_0$  [12].

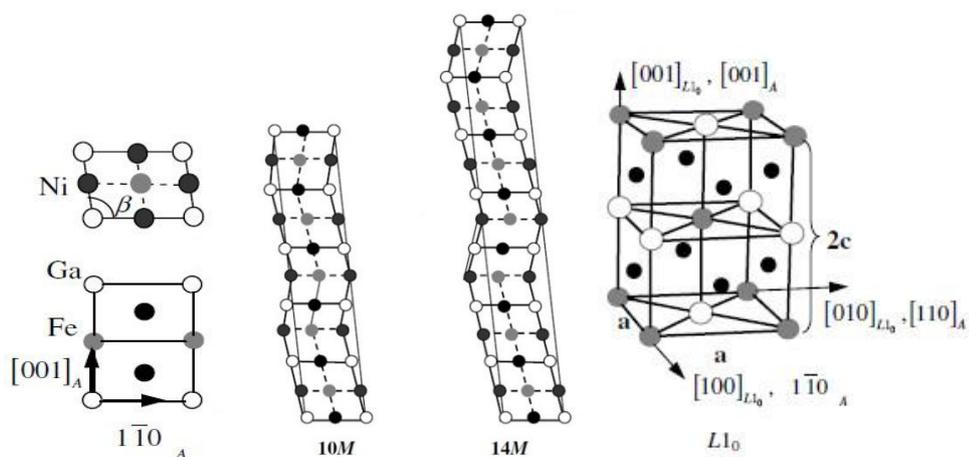


Рис.9. Структура сплава Ni-Fe-Ga в мартенситном состоянии [11].

Кроме основной фазы, которая испытывает мартенситные превращения, в сплаве Ni-Fe-Ga, может присутствовать  $\gamma$ -фаза, которая влияет на пластичность монокристаллов [13]. Дисперсные частицы  $\gamma$ -фазы появляются в сплаве после термической обработки при определенных условиях, и для увеличения объемной доли частиц  $\gamma$ -фазы необходимо после отжига охлаждать сплавы с малой скоростью. В [14] обнаружено, что термическая обработка приводит к выделению двух типов частиц: частиц  $\gamma$ -

фазы, если температура отжига не превосходит 600 °С, и дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы, упорядоченной по типу  $L1_2$ , если сплавы отжигали при более высоких температурах. Таким образом, можно заключить, что при температурах отжига выше 600 °С  $\gamma$ -фаза переходит в  $\gamma'$ -фазу [14].



Рис.10. Структура отожженного сплава Ni-Fe-Ga в мартенситном состоянии с частицами  $\gamma$ -фазы [14].

Как показано в работе [14],  $\gamma$ -фаза выпадает в основном на границах зерен (рис. 10). Данные [8] показывают, что после старения при температуре 873 К в течение 5 часов сплав Ni-Fe-Ga содержит частицы  $\gamma$ -фазы, которые окружены  $\gamma'$ -фазой, при этом частицы  $\gamma'$ -фазы отдельно наблюдаются в зерне  $L2_1$ -фазы (рис. 11).

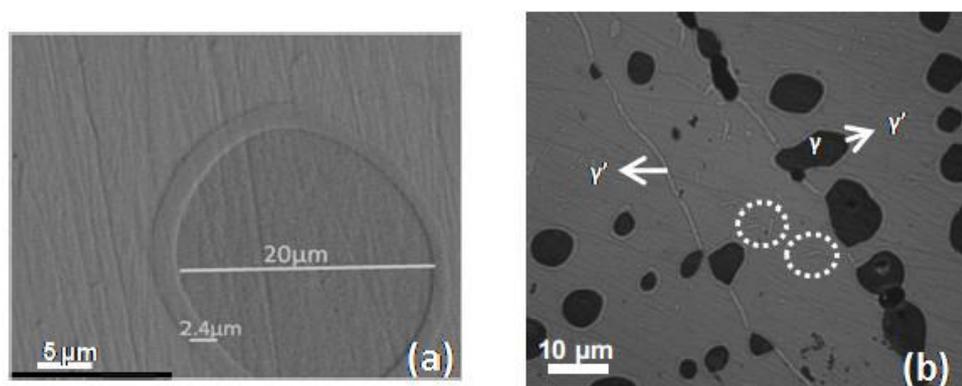


Рис.11. Микроструктура сплава Ni-Fe-Ga после старения с частицами  $\gamma$ -фазы и  $\gamma'$ -фазы [8].

Таким образом, монокристалл сплава Ni-Fe-Ga в аустенитной фазе имеет упорядоченную структуру  $L2_1$ , в мартенситной фазе – модулированную  $10(14)M$  структуру. При охлаждении и нагревании в сплаве Ni-Fe-Ga реализуется  $L2_1 \leftrightarrow 10(14)M$  мартенситное превращение. После отжига при температуре менее  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и медленного охлаждения в сплаве Ni-Fe-Ga выделяется  $\gamma$ -фаза, которая при температурах отжига выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$  переходит в  $\gamma'$ -фазу.

### 1.3. Эффекты памяти формы в монокристаллах Ni-Fe-Ga

К настоящему моменту, в монокристаллах сплава Ni-Fe-Ga хорошо изученным является эффект псевдоупругости и имеются данные об изменении деформации при охлаждении и нагревании под постоянной нагрузкой. В работах [12,15,16] проведены исследования эффекта псевдоупругости в монокристаллах сплава Ni-Fe-Ga, и установлено, что под нагрузкой возможно развитие многостадийных мартенситных превращений, что сопровождается накоплением большой – до 13 % полностью обратимой при разгрузке деформации. В [12] показано, что под нагрузкой кубическая  $L1_2$  аустенита фаза может сразу переходить в тетрагональный  $L1_0$ -мартенсит, либо через промежуточные слоистые длиннопериодические модулированные структуры 10M и 14M (рис. 12). Каждому из этих переходов соответствует своя площадка текучести на диаграмме деформирования. При разгрузке деформация восстанавливается до тех пор, пока в монокристалле реализуется переход в мартенситную фазу. Каждая ячейка мартенситной фазы (10M, 14M,  $L1_0$ ) характеризуется разными величинами деформации решетки, критическими напряжениями для образования и движения двойниковых границ в мартенсите, поэтому при нагрузке и разгрузке каждому из переходов соответствует своя площадка текучести и величина деформации, которая появляется в процессе фазового перехода. В [16] установлено, что параметры эффекта псевдоупругости зависят от ориентации монокристалла и показано, что монокристаллы с ориентацией [001] демонстрируют лучший эффект псевдоупругости и лучшую стабильность этого эффекта при механоциклировании. Так, в монокристаллах с ориентацией [001] характеристики диаграммы деформирования после многократного механоциклирования (вплоть до 18 тысяч циклов) остаются такими же, как и в первом цикле, в отличие от свойств монокристаллов других ориентаций. Поэтому ориентация [001] монокристаллов NiFeGa считается наиболее предпочтительной.

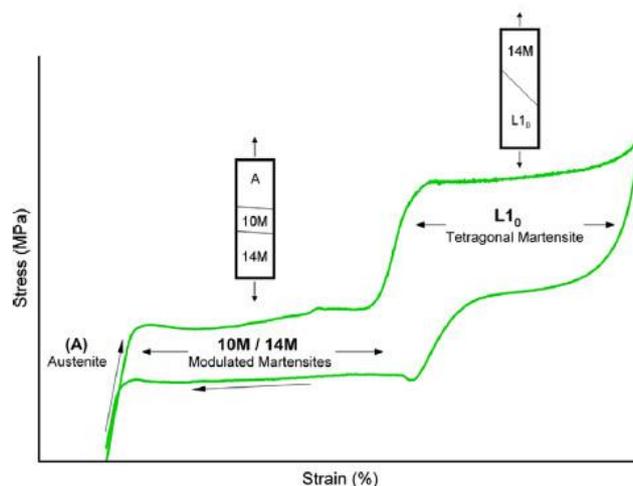


Рис.12. Кривые  $\sigma(\epsilon)$  для монокристаллов NiFeGa при деформации сжатием [12].

Эффекты пластичности превращения и памяти формы в сплавах на основе Ni-Fe-Ga исследованы в работе [17], где экспериментально обнаружено, что максимальная обратимая деформация превращения составляет 6,3 %. Развитие мартенситных превращений в условиях высоких внешних приложенных напряжений  $\sigma > 100$  МПа сопровождается изменением вида кривых  $\epsilon(T)$  – петли становятся асимметричными (рис. 13). Видно, что увеличение напряжения, действующего при охлаждении и нагревании, не линейно влияет на величину обратимой деформации. Обратимая деформация резко возрастает при малых напряжениях и далее незначительно уменьшается. В обычных немагнитных сплавах с памятью формы, увеличение напряжения должно приводить к увеличению значений эффекта пластичности превращения. В сплаве Ni-Fe-Ga в [17] была обнаружена немонотонная зависимость деформации от напряжения. Этот результат является неожиданным. Авторы [17] это объясняют следующим образом, предполагается, что уменьшение обратимой деформации связано с большими упругими изменениями параметра решетки аустенитной фазы до начала мартенситного превращения под нагрузкой и разницей модулей упругости аустенита и мартенсита, поэтому при увеличении температуры упругая деформация растет, а разница параметров – уменьшается, следовательно, уменьшается и деформация превращения. Несмотря на то, что

деформация anomalно зависит от напряжения, температуры мартенситных переходов с увеличением действующего напряжения увеличиваются, что подчиняется закону типа Клаузиуса – Клапейрона.

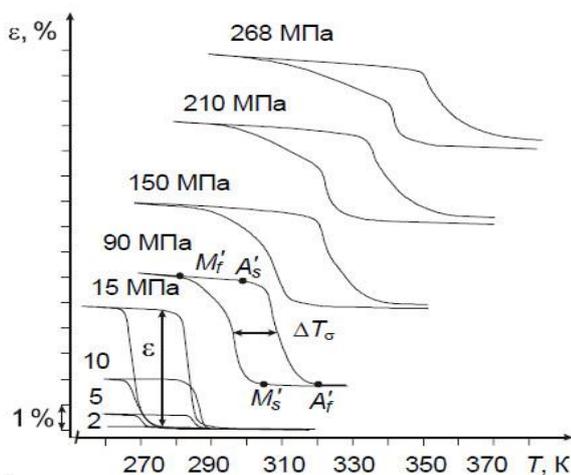


Рис.13. Кривые  $\varepsilon(T)$  для монокристаллов NiFeGa при деформации сжатием [17].

Таким образом, данные, представленные в [12,15-19] показывают, что монокристалл NiFeGa демонстрирует эффект псевдоупругости при изотермической деформации, и эффекты пластичности превращения и памяти формы при охлаждении и нагревании под постоянной нагрузкой и наблюдаются высокие значения обратимой деформации. Такие же характеристики наблюдаются в сплавах на основе TiNi, но при этом в NiFeGa термоупругие мартенситные переходы характеризуются узким гистерезисом, что делает их более перспективными для применений. Поэтому можно полагать, что сплавы с эффектом памяти формы на основе NiFeGa могут стать равноценной заменой, традиционным сплавам с эффектом памяти формы на основе TiNi. Однако чтобы убедиться в этом, необходимо изучить весь комплекс функциональных свойств данного сплава, к которому помимо эффектов псевдоупругости, пластичности превращения и памяти формы, относятся и эффекты однократной памяти формы, обратимой памяти формы и генерации реактивных напряжений, которые на данный момент являются не изученными. Отсутствие данных о проявлении этих свойств в сплавах на

основе Ni-Fe-Ga не позволяет полноценно охарактеризовать все его свойства и использовать его для различных применений. Например, данные, полученные при исследовании изменения деформации при охлаждении и нагревании через температурный интервал мартенситных переходов, нельзя применить на случай восстановления деформации при нагревании предварительно деформированного образца, т.к. параметры эффекта памяти формы существенно зависят от способа предварительного деформирования. Поэтому возникает необходимость подробного изучения функциональных свойств монокристалла сплава Ni-Fe-Ga, что позволяет определить область применения этих монокристаллов.

## Глава 2. Цели и объекты исследования

### 2.1. Цели исследования

Анализ данных, представленных в главе 1, показал, что сплавы на основе Ni-Fe-Ga могут быть рассмотрены в качестве альтернативы сплавам с памятью формы на основе TiNi, поскольку они проявляют высокую обратимую деформацию при реализации эффекта псевдоупругости [12,15,16]. Однако для того, чтобы оценить насколько сплавы на основе Ni-Fe-Ga могут конкурировать со сплавами на основе TiNi, а также возможные области применения этого материала необходимо исследовать весь комплекс функциональных свойств, который помимо эффекта псевдоупругости включает в себя эффекты пластичности превращения и памяти формы, однократный эффект памяти формы, эффект обратной памяти формы и эффект генерации напряжений. Существует лишь несколько работ [17,19], которые посвящены изучению эффектов пластичности превращения и памяти формы. Результаты этих исследований показывают, что величина обратной деформации в сплавах на основе Ni-Fe-Ga несколько ниже, чем в сплавах на основе TiNi, а зависимость величин этих эффектов от напряжения является немонотонной и нехарактерной для сплавов с памятью формы, однако причина такой аномальной зависимости остается неясной. Эффекты однократной и обратной памяти формы в предварительно деформированных образцах, а также генерация реактивных напряжений в сплавах на основе Ni-Fe-Ga вообще не изучены. В связи со сказанным основной целью работы явилось комплексное исследование функциональных свойств сплава  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ . В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы с ориентацией [001], для того, чтобы избежать влияния границ зерен на параметры эффектов памяти формы. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Исследованы эффекты однократной и обратной памяти формы в предварительно деформированных монокристаллах сплава  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$  и

исследовано влияние предварительной деформации на параметры этих эффектов.

2. Исследованы эффекты пластичности превращения и памяти формы при охлаждении и нагревании под постоянным напряжением и изучено влияние напряжения а также влияние условий нагревания (под напряжением или без напряжения) на параметры этих эффектов.

3. Исследован эффект обратимой памяти формы после реализации эффекта пластичности превращения.

4. Исследован эффект обратимой памяти формы после деформирования в аустенитном состоянии.

5. Исследован эффект генерации реактивных напряжений при нагревании предварительно деформированных монокристаллов в условиях стеснения деформации.

## 2.2. Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001], выращенные методом Чохральского. Монокристалл разрезали на образцы размером 4x4x8 мм методом электроэрозионной резки для изучения функциональных свойств. Электроэрозионную резку осуществляли в лаборатории механики перспективных массивных наноматериалов для инновационных инженерных приложений. Образцы были подвергнуты закалке от 900 °С 20 мин в воде и последующему изотермическому отжигу при температуре 600 °С в течение двух часов. Образцы после выдержки в печи охлаждали медленно (вместе с печью). Структуру монокристаллов, подвергнутых термообработке, изучали методом рентгеноструктурного анализа в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ с использованием дифрактометра Bruker D8 DISCOVER в  $\text{CuK}_\alpha$  излучении при температуре 25 °С. Полученные данные показали, что в образцах монокристалла сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ , подвергнутом отжигу при температуре 600 °С в течение 2-х часов с последующим медленным охлаждением наблюдается образование  $\gamma$ -фазы. Выделение  $\gamma$ -фазы приводит к упорядочению структуры сплава, также приводит к равновесию химический состав сплава.

Для изучения параметров мартенситных переходов использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Для этого образцы помещали в калориметр «Mettler Toledo 822e» и охлаждали и нагревали в интервале температур от 140 °С до -100 °С со скоростью изменения температуры 10 °С/мин. В исследуемом сплаве при охлаждении и нагревании реализуется  $L2_1 \leftrightarrow 10M$  мартенситное превращение при температурах  $M_n = 50$  °С и  $M_k = 40$  °С (прямое превращение),  $A_n = 53$  °С и  $A_k = 63$  °С (обратное превращение).

Эффект однократной памяти формы и эффект обратимой памяти формы, изучали при нагревании и последующем охлаждении образцов, предварительно продеформированных в мартенситном состоянии. Для этого

образцы устанавливали в испытательную машину Shimadzu 50 AG, оснащенную реверсной рамкой и криотермокамерой. При температуре 25 °С, при которой сплав находится в мартенситной фазе, образцы деформировали сжатием до различной предварительной деформации, величину которой варьировали от 3 до 20 %, и разгружали. Далее образцы нагревали до температуры 140 °С для того, чтобы перевести сплав в аустенитную фазу и реализовать эффект памяти формы и затем вновь охлаждали до 25 °С чтобы измерить величину эффекта обратимой памяти формы.

Эффекты пластичности превращений и памяти формы изучали при охлаждении и нагревании образцов, под постоянной нагрузкой. Для этого образцы нагружали в аустенитной фазе сжатием до заданного напряжения, значение которого меняли от 50 МПа до 200 МПа. Затем образцы охлаждали и нагревали в интервале температур мартенситных переходов под постоянным напряжением. При охлаждении наблюдали накопление деформации (эффект пластичности превращения), а при нагревании – восстановление деформации (эффект памяти формы).

Для того, чтобы изучить эффект памяти формы в свободном состоянии, образцы охлаждали под постоянным напряжением, разгружали и нагревали в свободном состоянии. Далее проводили термоциклирование в интервале температур превращений, для реализации эффекта обратимой памяти формы.

В монокристаллах был исследован эффект генерации реактивных напряжений. Для этого образцы деформировали сжатием при комнатной температуре до заданной деформации 10–20 %, разгружали и нагревали до 140 °С в условиях постоянной деформации. При нагревании наблюдали изменение реактивных напряжений.

Эффект обратимой памяти формы аустенитного типа изучали в образцах, предварительно продеформированных от 10 до 20 % в аустенитной фазе при температуре 150 °С, которые затем разгружали, охлаждали и нагревали в интервале температур 150 – 25 °С.

## Глава 3. Результаты исследования

### 3.1. Влияние предварительной деформации на эффекты памяти формы и обратимой памяти формы в [001]-монокристаллах сплава $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$

Для того чтобы исследовать эффекты памяти формы и обратимой памяти формы в монокристалле сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ , образцы деформировали до некоторой остаточной деформации, а затем нагревали и охлаждали через температурный интервал мартенситных переходов. На рис. 15а представлена диаграмма  $\sigma(\epsilon)$ , полученная при деформировании образца до 5 % при комнатной температуре. Видно, что деформация восстанавливается неупруго, и при разгрузке величина остаточной деформации составляет  $\epsilon_{\text{ост}}=3,4$  %. При нагревании, остаточная деформации исчезает и наблюдается эффект однократной памяти формы (рис. 14б), последующее охлаждение сопровождается накоплением деформации – это проявляется эффект обратимой памяти формы мартенситного типа.

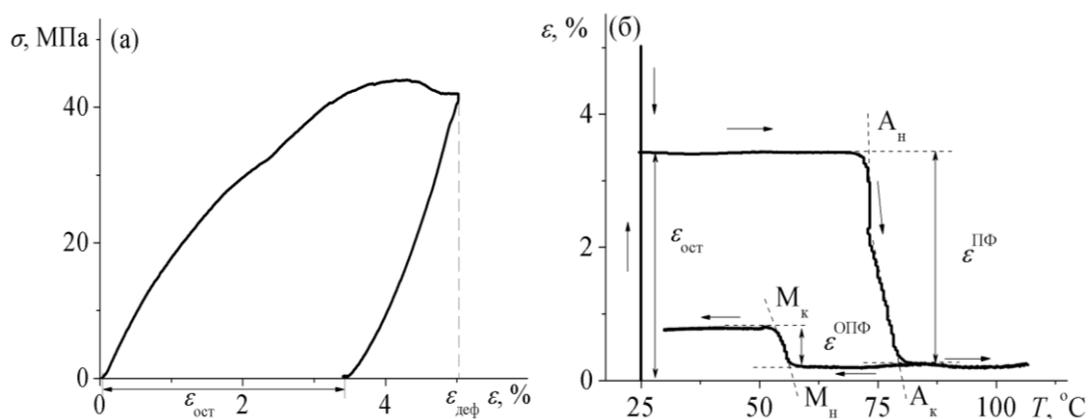


Рис. 14. Зависимости напряжения от деформации (а) и деформации от температуры (б), полученные при нагревании и охлаждении монокристалла сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ , предварительно деформированного до 5 %.

Для того чтобы объяснить механизм накопления и восстановления деформации в монокристалле  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ , проанализируем диаграмму  $\sigma(\epsilon)$ , полученную при деформировании образца до 20 % (рис. 15). Видно, что на кривой  $\sigma(\epsilon)$  наблюдаются три стадии накопления деформации при деформировании образца: первая стадия наблюдается при деформации до 7

%, вторая стадия – при деформации от 7 до 12 %, третья стадия – при деформациях более 12 %. В этом случае, площадка на кривой  $\sigma(\varepsilon)$  при деформации до 7 % обусловлена переориентацией 10М мартенсита и появлением 14М мартенсита, тогда как площадка при деформации от 7 до 20 % обусловлена  $14M \rightarrow L1_0$  превращением. При разгрузке наблюдается значительное восстановление деформации, что не может быть связано с упругой разгрузкой материала. Поэтому можно предположить, что при разгрузке в материале происходят обратные межмартенситные превращения. Используя данные, опубликованные в [16], можно оценить, что переориентация 10М мартенсита должна сопровождаться деформацией около 4,6 %, межмартенситный  $10M \rightarrow 14M$  переход должен сопровождаться изменением деформации 1,6 %, а  $14M \rightarrow L1_0$  переход – деформацией 7,4 %. На рис. 15 видно, что после разгрузки в образце наблюдается около 8 % остаточной деформации, следовательно, эта деформация не может быть связана с образованием  $L1_0$  фазы, так как в этом случае остаточная деформация, с учетом упругой и пластической деформаций, должна составлять более 8%. Следовательно, остаточная деформация в монокристалле  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$  после деформирования до 20 % может быть вызвана переориентацией 10М мартенсита, появлением 14М мартенсита и пластической деформацией.

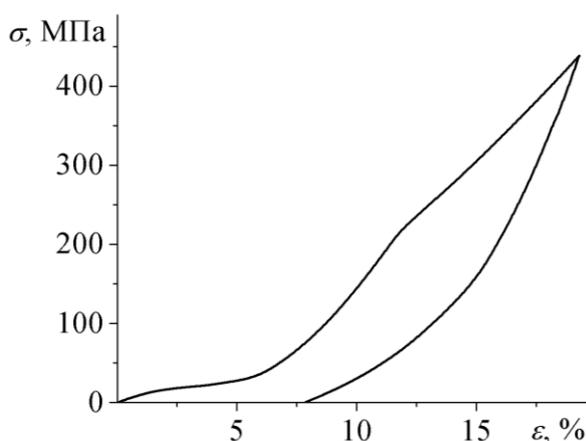


Рис. 15. Зависимость напряжения от деформации, полученная в монокристалле сплава  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ , деформированного до 20 %.

Для того чтобы определить, какой механизм – переориентация 10М мартенсита или наведение 14М мартенсита дает вклад в остаточную деформацию, необходимо проанализировать вклады обратимой и необратимой деформации в остаточную деформацию. Для этого образцы после деформирования и разгрузки нагревали через температурный интервал обратного перехода. На рис. 14б представлена зависимость деформации от температуры, полученная при нагревании и охлаждении образца, предварительно деформированного до 5 %. Видно, что при нагревании деформация дополнительно восстанавливается, т.е. проявляется эффект памяти формы. Вместе с тем восстановление деформации неполное, а, следовательно, в образце в процессе деформирования появляется необратимая деформация, которая по величине равна деформации, невосстановившейся после нагрева. По зависимостям  $\varepsilon(T)$  была определена величина эффекта памяти формы, как показано на рис. 14б. Величина необратимой деформации была вычислена как разность между остаточной деформацией и величиной эффекта памяти формы. Зависимости этих параметров от величины остаточной деформации показаны на рис. 16. По мере увеличения остаточной деформации до 5,2 %, величина эффекта памяти формы возрастает до 4,6 % и далее не меняется (рис. 16а). Это указывает на то, что 4,6 % является максимальной обратимой деформацией для данного монокристалла, и это значение соответствует максимальной деформации, которая может быть обнаружено при  $10M \rightarrow L2_1$  переходе. Если бы после разгрузки в материале оставался 14М мартенсит, то максимальная величина обратимой деформации была бы больше 4,6 %. Поскольку этого не наблюдается, то это означает, что восстановление деформации при нагреве вызвано обратным переходом от фазы 10М в фазу  $L2_1$ . Следовательно, после разгрузки в образцах остается только 10М мартенсит, а 14М мартенсит, появившийся при нагрузке, переходит в 10М мартенсит после разгрузки. Таким образом, результаты работы показали, что при деформировании монокристалла [001] сплава  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$  изменение деформации

осуществляется по следующим механизмам: переориентация 10М мартенсита, наведение 14М мартенсита, наведение L1<sub>0</sub> мартенсита. Кристаллы 14М и L1<sub>0</sub> мартенсита стабильны только под напряжением, поэтому при разгрузке они исчезают, и в материале остается только переориентированный 10М мартенсит вне зависимости от величины заданной деформации. При нагревании переориентированный 10М мартенсит переходит в аустенитную фазу и реализуется эффект памяти формы, максимальное значение которого составляет 4,6%.

Для того чтобы оценить способность сплава восстанавливать неупругую деформацию вычислили коэффициент восстановления как отношение величины эффекта памяти формы к остаточной деформации, зависимость этого параметра от  $\epsilon_{\text{ост}}$  дано на рис. 16а. Установлено, что если значение остаточной деформации не превосходит 4,7 %, то коэффициент восстановления составляет 95 %, если остаточная деформация превышает 4,7 %, то коэффициент восстановления уменьшается, что связано с появлением пластической необратимой деформации. Таким образом, можно заметить, что при деформации менее 7 % в образце происходит переориентация 10М мартенсита, которая сопровождается небольшой необратимой деформацией ( $K=95\%$ ). При деформировании свыше 7 %, которое осуществляется за счет появления 14М и L1<sub>0</sub> мартенсита, в образце накапливается пластическая деформация. Это подтверждается зависимостью пластической деформации от остаточной деформации, представлено на рис. 16б. Видно, что с увеличением остаточной деформации до 4,7 % необратимая деформация меняется слабо, однако дальнейшее увеличение остаточной деформации приводит к росту  $\epsilon_{\text{необр}}$ , и максимальное значение необратимой деформации составляет 2,8 % при остаточной деформации 7,4 %. Следовательно, можно заключить, что появление 14М и L1<sub>0</sub> мартенсита сопровождается пластической деформацией сплава, что понижает коэффициент восстановления.

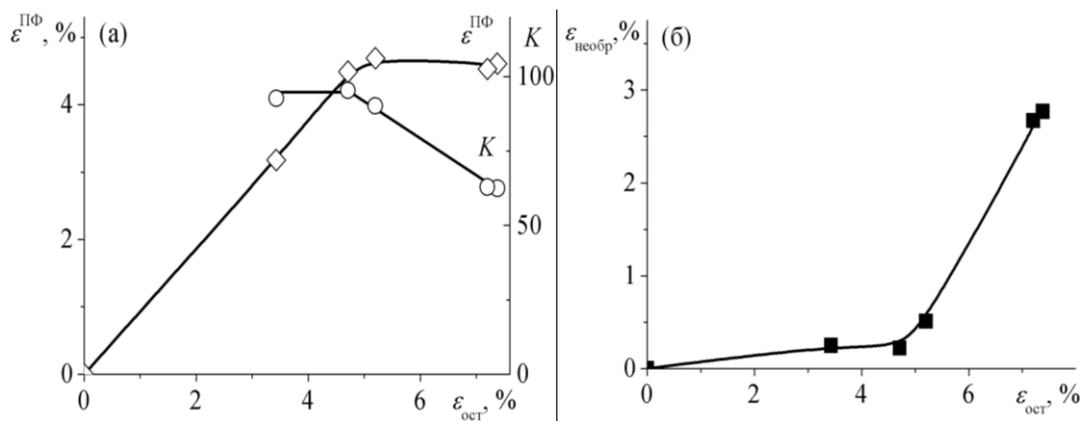


Рис. 16. Зависимости величины эффекта памяти формы и коэффициента восстановления (а), необратимой деформации (б) от величины остаточной деформации, полученные в монокристаллах сплава  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$  с ориентацией [001].

Появление необратимой деформации в процессе деформирования с одной стороны понижает коэффициент восстановления, а с другой стороны приводит к проявлению эффекта обратимой памяти формы. На рис. 14б видно, что при охлаждении предварительно деформированного сплава наблюдается самопроизвольное деформирование образца в интервале температур мартенситного перехода, что и является проявлением эффекта обратимой памяти формы мартенситного типа. Зависимость величины эффекта обратимой памяти формы от остаточной деформации приведена на рис. 17. Величина эффекта обратимой памяти формы немонотонно меняется при увеличении остаточной деформации: возрастает до 0,7 %, когда остаточная деформация увеличивается до 5,2 % и уменьшается при больших значениях остаточных деформации. Так как причиной проявления эффекта обратимой памяти формы служат ориентированные внутренние напряжения, возникающие вследствие пластического деформирования образца, можно сделать вывод, что появление даже незначительной необратимой деформации при переориентации 10М мартенсита, приводит к появлению ориентированных внутренних напряжений, которые инициируют эффект обратимой памяти формы при охлаждении. Необратимая деформация, возникающая при  $10M \rightarrow 14M \rightarrow L1_0$  переходе, способствует повышению внутренних напряжений, но уменьшает ориентированные напряжения, что приводит к уменьшению величины  $\varepsilon^{ОПФ}$ .

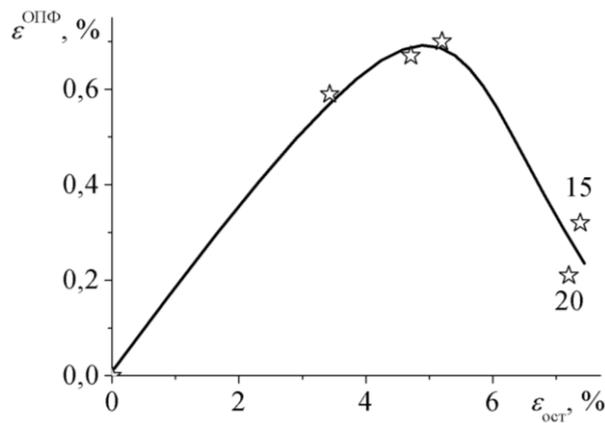


Рис. 17. Зависимость величины эффекта обратимой памяти формы от величины остаточной деформации, полученные в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001].

По зависимостям  $\varepsilon(T)$  были определены температуры мартенситных переходов методом касательных и зависимости этих температур от остаточной деформации показаны на рис. 18. Видно, что с увеличением остаточной деформации температуры обратных мартенситного перехода ( $A_H$ ,  $A_K$ ) возрастают (рис. 18а), что связано с проявлением эффекта стабилизации мартенсита, который наблюдается в сплавах на основе NiTi [18]. Температуры прямого мартенситного перехода возрастают при увеличении остаточной деформации до 3,4 %, с увеличением  $\varepsilon_{\text{ост}}$  до 7,4 % температура  $M_H$  – начала прямого мартенситного перехода не меняется, а температура  $M_K$  – конца прямого мартенситного перехода уменьшается (рис. 18б), что может быть связано с увеличением пластической деформации [3].

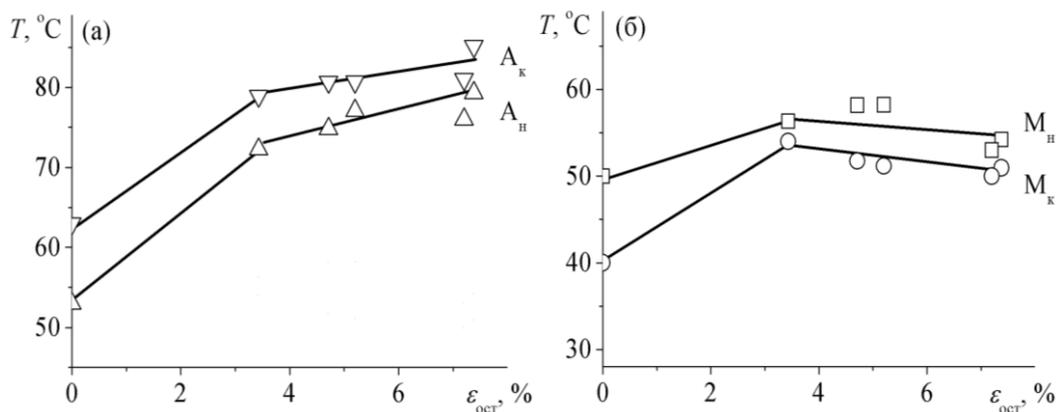


Рис. 18. Зависимости температур обратного (а) и прямого (б) мартенситных переходов от величины остаточной деформации, полученные в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001].

Таким образом, результаты работы показали, что деформация монокристалла сплава  $[001] \text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  в мартенситном состоянии осуществляется путем переориентации  $10\text{M}$  мартенсита (при деформации менее 7 %) и за счет реализации  $10\text{M} \rightarrow 14\text{M} \rightarrow \text{L}1_0$  превращений (при деформации более 7 %), что сопровождается накоплением большой деформации. При разгрузке происходит обратное  $\text{L}1_0 \rightarrow 14\text{M} \rightarrow 10\text{M}$  мартенситное превращение, которое приводит к восстановлению большой неупругой деформации. После разгрузки сплав находится в  $10\text{M}$  ориентированной мартенситной структуре, которая при нагревании переходит в аустенитную  $\text{L}2_1$ -фазу, что сопровождается эффектом памяти формы. Увеличение предварительной деформации приводит к увеличению значения эффекта памяти формы до 4,6 %, наблюдаемого в образцах, предварительно деформированных до 10 % (остаточная деформация составляет 5,2 %). Образование при нагрузке ориентированного  $10\text{M}$  мартенсита сопровождается появлением ориентированных внутренних напряжений, которые при последующем охлаждении способствуют проявлению эффекта обратимой памяти формы. Величина эффекта обратимой памяти формы немонотонно зависит от предварительной деформации, и максимум 0,7% наблюдается в образцах, деформированных до 7%. Появление  $\text{L}1_0$ -фазы под нагрузкой приводит к уменьшению ориентированных внутренних напряжений, и, следовательно, подавляет эффект обратимой памяти формы. При увеличении предварительной деформации в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  наблюдается эффект стабилизации мартенсита, обусловленный увеличением температур обратного мартенситного перехода. Температуры прямого мартенситного перехода немонотонно зависят от предварительной деформации.

### 3.2. Влияние напряжения на эффекты пластичности превращения, памяти формы в [001]-монокристаллах сплава $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$

#### 3.2.1. Эффекты пластичности превращения и памяти формы в режиме охлаждения и нагрева под нагрузкой

На рис. 19 представлена типичная зависимость деформации от температуры, полученная при охлаждении и нагревании монокристаллов сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001] под напряжением. Видно, что при охлаждении деформация накапливается в интервале температур мартенситных переходов (эффект пластичности превращения), а при нагревании – частично восстанавливается (эффект памяти формы). Восстановление деформации происходит не полностью, поэтому в образцах возникает необратимая (пластическая) деформация. Величины эффектов пластичности превращения и памяти формы, необратимой деформации, а также температур изменения деформации при охлаждении и нагревании были определены, как показано на рис. 19, а зависимости этих параметров от напряжения представлены на рис. 20-21.

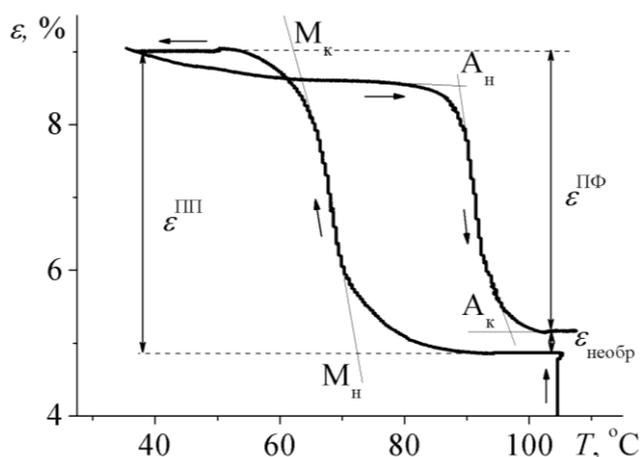


Рис. 19. Зависимость деформации от температуры, полученная при охлаждении и нагревании монокристалла сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  при постоянном напряжении 50 МПа.

Полученные результаты (рис. 20а) показали, что в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  величины эффектов пластичности превращения и памяти формы монотонно убывают при увеличении нагрузки. Так, величина эффекта пластичности превращения равна 4,1 % при  $\sigma = 50$  МПа и 1,9 % при  $\sigma = 200$

МПа, а величина эффекта памяти формы составляет 3,8 % при  $\sigma = 50$  МПа и 0,6 % при  $\sigma = 200$  МПа. Такая зависимость является нехарактерной для сплавов с памятью формы, поскольку обычно, при увеличении напряжения, величины  $\varepsilon^{\text{ПП}}$  и  $\varepsilon^{\text{ПФ}}$  возрастают, поскольку увеличивается доля ориентированного мартенсита, что и дает вклад в деформацию [6]. Уменьшение значений  $\varepsilon^{\text{ПП}}$  и  $\varepsilon^{\text{ПФ}}$  может быть связано с тем, что пластическая деформация, которая накапливается в цикле, подавляет мартенситный переход [5]. Для исследования этого предположения рассмотрим зависимость необратимой деформации от напряжения (рис. 20б). Видно, что увеличение напряжения приводит к немонотонному изменению необратимой деформации: при изменении напряжения от 50 до 150 МПа  $\varepsilon_{\text{необр}}$  увеличивается от 0,5 % до 0,7 %. При дальнейшем увеличении напряжения до 200 МПа  $\varepsilon_{\text{необр}}$  возрастает до 1,2 %. Такой небольшой деформации недостаточно для подавления мартенситного превращения и эффектов памяти формы, поэтому пластическая деформация не может быть основной причиной снижения значений  $\varepsilon^{\text{ПП}}$  и  $\varepsilon^{\text{ПФ}}$  при увеличении напряжения.

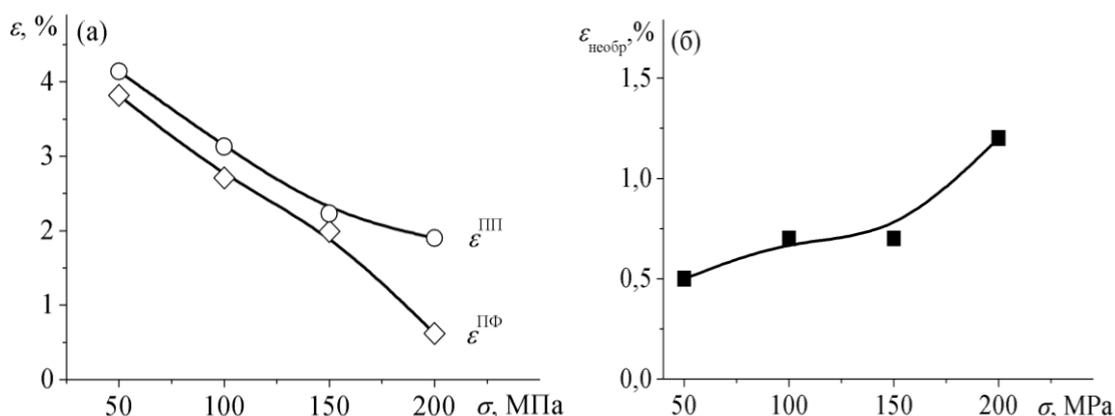


Рис. 20. Зависимости величин эффектов пластичности превращения и памяти формы (а), и величины необратимой деформации (б) от величины напряжения, полученные в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001].

Известно, что напряжение должно оказывать влияние на температуры мартенситных превращений, согласно соотношению типа Клаузиуса-Клапейрона [3], поэтому были проанализированы зависимости температур мартенситных превращений от напряжения. На рис. 21 видно, что

температуры мартенситных переходов с увеличением напряжения линейно смещаются в сторону более высоких температур, подчиняясь закону типа Клаузиуса-Клапейрона, что характерно для сплавов с памятью формы.

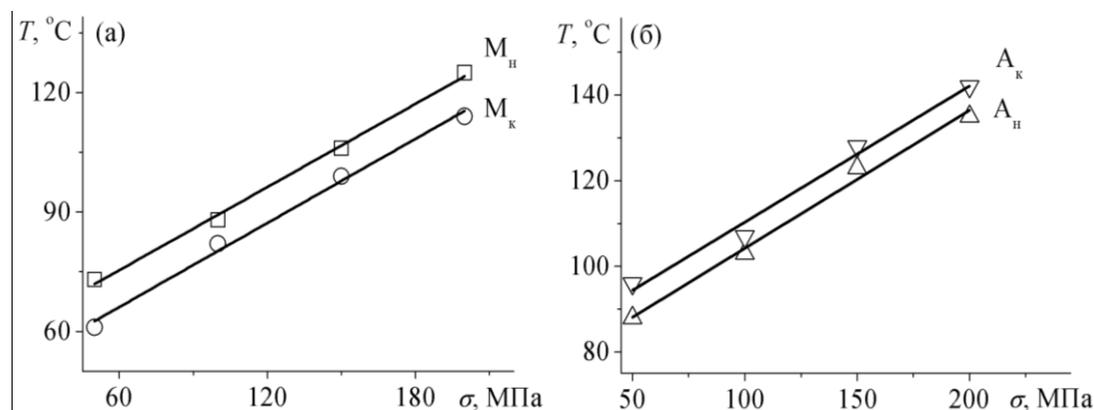


Рис. 21. Зависимости температур прямого (а) и обратного (б) мартенситных переходов от величины напряжения, полученные в монокристаллах сплава Ni<sub>55</sub>Fe<sub>18</sub>Ga<sub>27</sub> с ориентацией [001].

Результаты работы показали, что в монокристаллах сплава Ni<sub>55</sub>Fe<sub>18</sub>Ga<sub>27</sub> с ориентацией [001] температуры мартенситных переходов подчиняются нормальной зависимости от напряжения, а величины эффектов пластичности превращения и памяти формы аномально зависят от приложенной нагрузки. Такое аномальное поведение можно объяснить, если проанализировать диаграмму деформирования, полученную при температуре 140 °С, при которой к образцу прикладывали нагрузку. На рис. 22 видно, что на зависимости напряжения от деформации наблюдается площадка, на которой накапливается деформация при нагрузке, начиная с 70 МПа, и площадка, на которой исчезает деформация при разгрузке. Эти площадки связаны с появлением мартенситной фазы при нагрузке и исчезновением этой фазы при разгрузке, т.е. в сплаве при температуре 140 °С проявляется эффект псевдоупругости. В этом случае, когда при температуре 140 °С к образцу прикладывается напряжение, то происходит частичный  $L2_1 \rightarrow 14M$  переход в мартенситную фазу за счет эффекта псевдоупругости, т.е. при нагрузке образца до напряжения 100 МПа некоторая часть  $L2_1$  фазы превращается в мартенситную фазу. При последующем охлаждении этот объем не

претерпевает никаких переходов, а другая часть сплава, которая не перешла в мартенсит при нагрузке и осталась в аустенитной фазе, испытывает фазовый переход и дает вклад в изменение деформации. Чем больше напряжения приложено к образцу при температуре 140 °С, тем меньше аустенита остается в образце и, следовательно, тем меньший объем сплава испытывает превращение при охлаждении. Соответственно, тем меньше будут изменения деформации при охлаждении и нагревании.

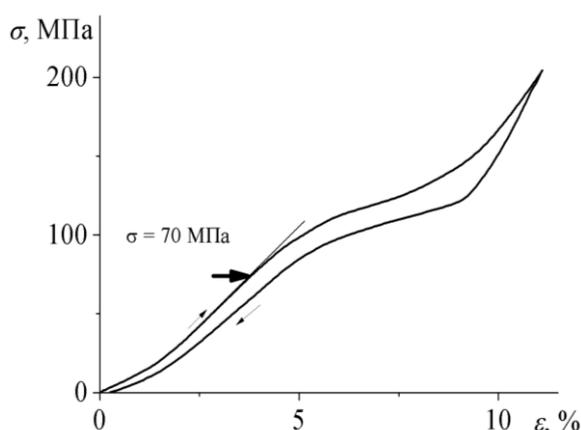


Рис. 22. Зависимость напряжения от деформации, полученная в монокристалле сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  при температуре 140 °С.

Анализ диаграммы деформирования позволил сделать предположение о природе аномальной зависимости величин эффектов пластичности превращения и памяти формы от напряжения, действующего в цикле, которая связана с тем, что при нагрузке часть сплава переходит в мартенситную фазу и не претерпевает превращение при охлаждении. Это предположение может быть подтверждено экспериментом, в котором нагревание образца осуществляют без напряжения. В этом случае мартенситная фаза, вне зависимости, появилась ли она при нагрузке при температуре 140 °С или при охлаждении под нагрузкой, должна перейти в аустенитную, что должно привести к возрастанию величины эффекта памяти формы. Для того чтобы проверить данную гипотезу провели дополнительное исследование, описанное в пункте 3.2.2.

### 3.2.2. Эффекты пластичности превращения и памяти формы в режиме охлаждения под нагрузкой и нагрева в свободном состоянии

На рис. 23 представлена типичная зависимость деформации от температуры, полученная при охлаждении под нагрузкой 200 МПа, разгрузке, нагревании в свободном состоянии и последующем термоцикле, который провели для того, чтобы дополнительно исследовать эффект обратимой памяти формы. Видно, что при нагревании восстанавливается больше деформации, чем накапливается при охлаждении. Кроме этого при термоциклировании в свободном состоянии наблюдается обратимое изменение деформации, т.е. проявляется эффект обратимой памяти формы. По зависимостям  $\varepsilon(T)$  определили параметры эффектов пластичности превращения и памяти формы и зависимости этих величин от приложенной нагрузки, представлены на рис. 23.

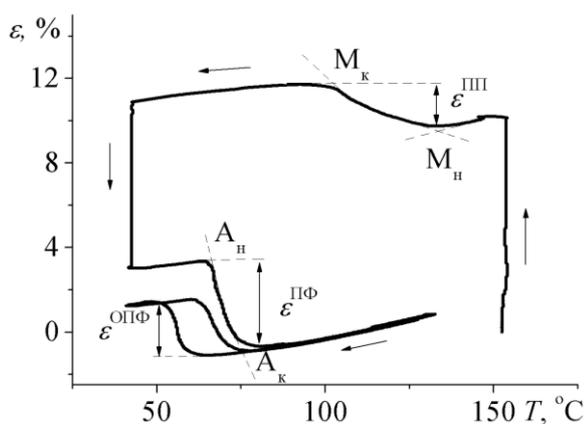


Рис. 23. Зависимость деформации от температуры, полученная при охлаждении под напряжением 200 МПа, разгрузке, нагревании и термоцикле монокристалла сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001].

Как и было предположено ранее, увеличение напряжения, действующего при охлаждении, приводит к уменьшению значения пластичности превращения, в то время как значение эффекта памяти формы увеличивается до 5 % при охлаждении под напряжением 200 МПа (рис. 24). Это связано с тем, что при нагревании сплава в свободном состоянии, обратное превращение испытывает мартенсит, появившийся при нагрузке, а

также мартенсит, возникший при охлаждении. По этой причине величина эффекта памяти формы превосходит величину эффекта пластичности превращения.

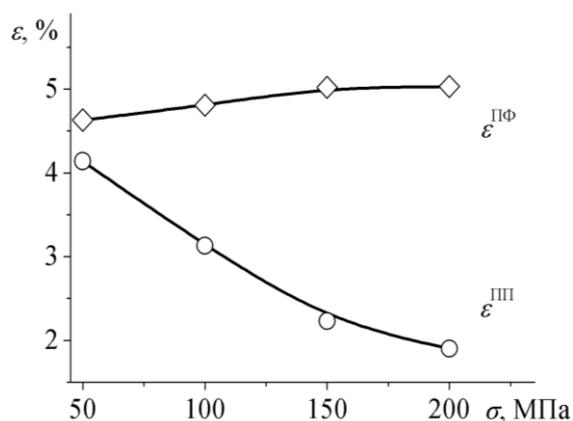


Рис. 24. Зависимости величин эффектов пластичности превращения и памяти формы от величины напряжения, действующего при охлаждении, полученные в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001].

После реализации эффектов пластичности превращения и памяти формы в сплаве наблюдается эффект обратимой памяти формы (рис. 23). Величина эффекта обратимой памяти формы слабо меняется при возрастании напряжения до 150 МПа и достигает максимального значения 2,5 % при напряжении 200 МПа (рис. 25). В пункте 3.1. было получено, что после активного деформирования в мартенситном состоянии максимальное значение  $\varepsilon^{\text{ОПФ}}$  составляет 0,7 % при деформировании до 10 %. Сравнивая величины эффекта обратимой памяти формы, полученные при различных условиях, необходимо отметить, что значение  $\varepsilon^{\text{ОПФ}}$ , полученное после реализации эффектов пластичности превращения и памяти формы, значительно больше, чем значение  $\varepsilon^{\text{ОПФ}}$ , полученное после реализации эффекта памяти формы. Как было отмечено в пункте 3.1., появление 14М и  $L1_0$  мартенсита при деформировании сопровождается необратимой деформацией, которая уменьшает ориентированные внутренние напряжения, и, в следствии, подавляет эффект обратимой памяти формы. Тогда, наведение 14М мартенсита под нагрузкой в аустенитной фазе и  $L2_1 \rightarrow 14\text{М}$  переход при охлаждении сопровождаются пластической деформацией, которая

способствует появлению ориентированных внутренних напряжений, и соответственно, приводит к увеличению значения эффекта обратимой памяти формы.

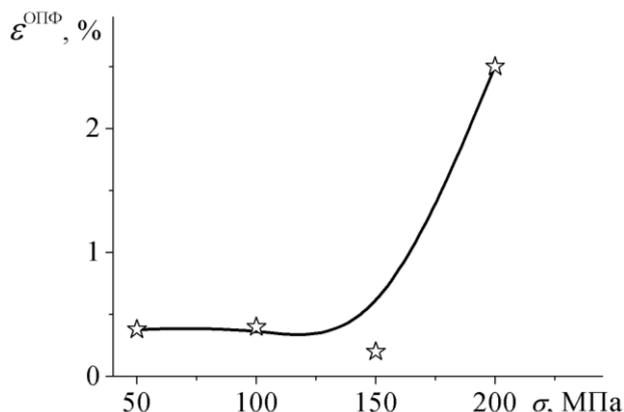


Рис. 25. Зависимости величины обратимой памяти формы от величины напряжения, действующего при охлаждении, полученные в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001].

На рис. 26 представлены зависимости температур прямого и обратного мартенситных переходов от величины напряжения, действующего при охлаждении. Видно, что с увеличением напряжения температуры прямого мартенситного превращения возрастают по закону типа Клаузиуса-Клапейрона, а температуры обратного перехода практически не меняются, так как нагрев образца реализуется в свободном состоянии.

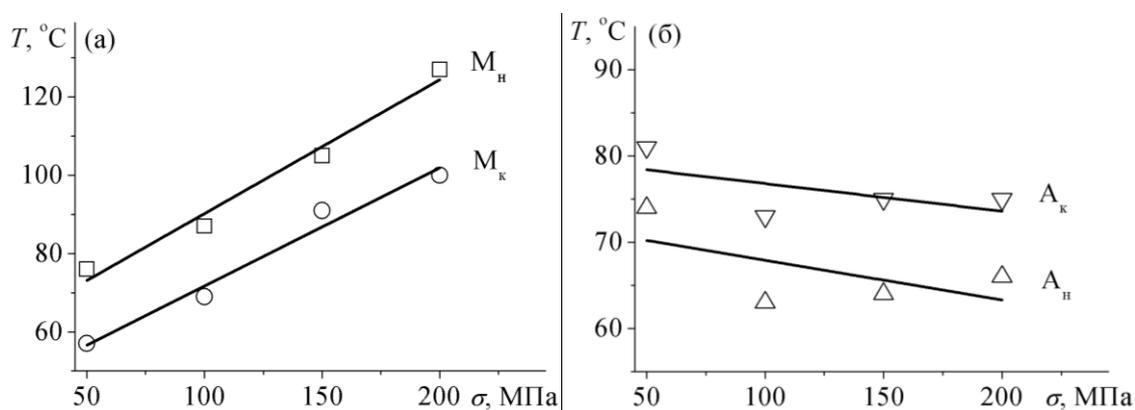


Рис. 26. Зависимости температур прямого (а) и обратного (б) мартенситных переходов от величины напряжения, действующего при охлаждении, полученные в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001].

Таким образом, результаты исследования показали, что в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001] величина эффекта памяти формы, наблюдаемого после эффекта пластичности превращения, больше, если нагревание образца осуществляется в свободном состоянии. Это связано с тем, что при нагревании обратное мартенситное превращение испытывает мартенситная фаза, которая появилась как при нагрузке сплава при температуре 140 °С, так и при охлаждении под напряжением. Установлено, что после реализации эффектов пластичности превращения и памяти формы в сплаве наблюдается эффект обратимой памяти формы. Величина эффекта обратимой памяти формы, полученная после реализации эффектов пластичности превращения и памяти формы, значительно больше, чем  $\epsilon^{\text{ОПФ}}$ , полученная в пункте 3.1. после реализации эффекта памяти формы. Следовательно, для получения более высоких значений эффектов обратимой памяти формы, соответствует методика, проделанная в пункте 3.2.2, где деформирование в аустенитной фазе и реализация эффекта пластичности превращения способствуют появлению больших ориентированных напряжений. Температуры прямого мартенситного превращения подчиняются закону типа Клаузиуса-Клапейрона, а температуры обратного перехода практически не меняются, так как нагрев образца реализуется в свободном состоянии.

### 3.3. Влияние предварительной деформации на генерацию реактивных напряжений в [001]-монокристаллах сплава $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$

В монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  исследован эффект генерации реактивных напряжений. На рис. 27а видно, что после деформирования деформация в образце составляет 3,8 %, что связано с переориентацией 10М мартенсита, как было показано в 3.1. При нагревании в условиях постоянной деформации, в образце наблюдается рост напряжения в интервале температур обратного мартенситного перехода ( $A_H$ ,  $A_K$ ), и величина сгенерированных напряжений составляет  $\sigma_p=6$  МПа (рис. 27б).

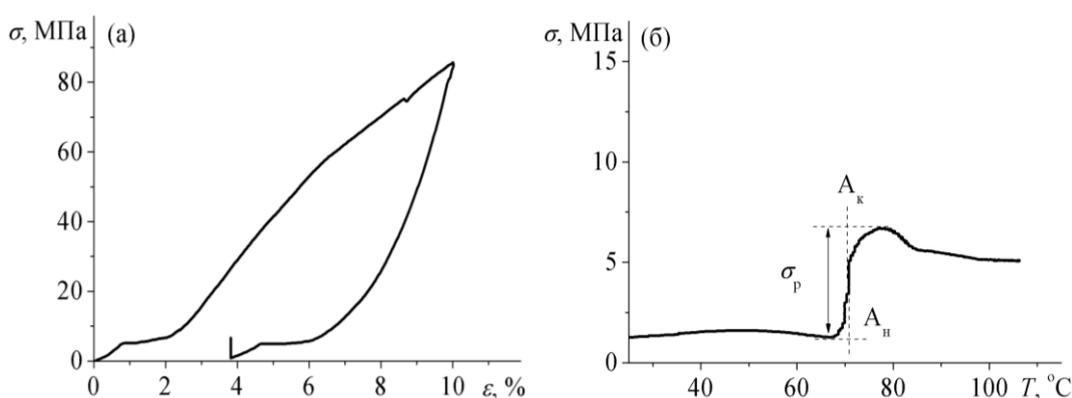


Рис. 27. Диаграмма деформирования сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  при температуре 25 °С (а) и зависимость реактивного напряжения от температуры (б), полученная при нагревании в защемленном состоянии.

По зависимостям реактивных напряжений от температуры, полученных при нагревании образцов, предварительно деформированных до различных деформаций, были определены параметры эффекта генерации реактивных напряжений, зависимости, которых от предварительной и остаточной деформаций, представлены на рис. 28-29.

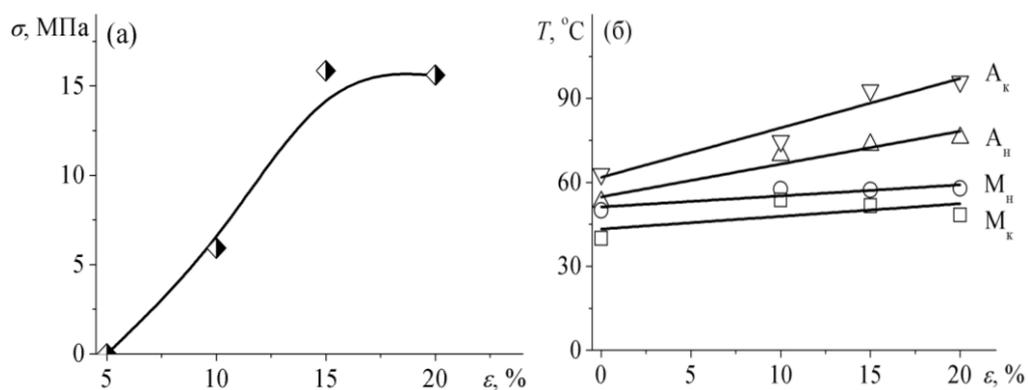


Рис. 28. Зависимости величины эффекта генерации реактивных напряжений (а), а также температур мартенситных переходов (б) от величины предварительной деформации, полученные в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{155}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001].

Видно, что с ростом предварительной деформации величина реактивных напряжений, появляющихся в образце при нагревании, увеличивается до 15 МПа и далее не меняется (рис. 28а). Температуры мартенситных переходов слабо зависят от величины предварительной деформации (рис. 28б) за исключением температуры  $A_k$ , которая возрастает с увеличением предварительной деформации.

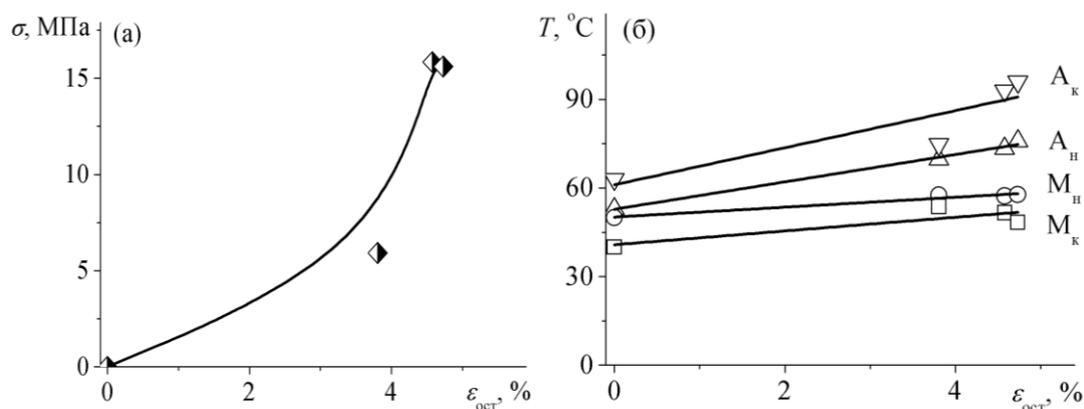


Рис. 29. Зависимости величины эффекта генерации реактивных напряжений (а), а также температур мартенситных переходов (б) от величины остаточной деформации, полученные в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{155}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001].

На рис. 28а видно, что увеличение предварительной деформации от 15 до 20 % не влияет на значение реактивных напряжений и можно было бы предположить, что 15 МПа – это максимальное напряжение, которое может быть сгенерировано в исследуемых монокристаллах. Однако, на рис. 29а, на

котором представлены зависимости величины реактивных напряжений от остаточной деформации, видно, что увеличение предварительной деформации от 15 до 20 % не сопровождается ростом остаточной деформации, поэтому и величина реактивных напряжений не меняется и составляет 15 МПа. Зависимости температур мартенситных переходов от остаточной деформации представлены на рис. 29б. Видно, что температуры  $M_n$  и  $M_k$  слабо зависят от величины остаточной деформации, а температуры  $A_n$  и  $A_k$  монотонно возрастают с увеличением остаточной деформации.

Результаты показали, что монокристаллы сплава  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$  с ориентацией [001] проявляют эффект генерации реактивных напряжений, однако их величина оказывается незначительной по сравнению с другими сплавами с памятью формы, как, например, в сплавах на основе TiNi величина реактивных напряжений может составлять 800 МПа [4]. Это связано с тем, что в монокристаллах сплава  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$  механизмы деформирования отличаются от механизмов деформирования сплавов на основе TiNi, что не позволяет накопить большую остаточную деформацию, о чем было сказано в пункте 3.1.

### **3.4. Влияние предварительной деформации, заданной в аустенитном состоянии, на эффект обратимой памяти формы в [001]-монокристаллах сплава Ni<sub>55</sub>Fe<sub>18</sub>Ga<sub>27</sub>**

Как было отмечено в пунктах 3.1. и 3.2., монокристаллы сплава Ni<sub>55</sub>Fe<sub>18</sub>Ga<sub>27</sub> проявляют эффект обратимой памяти формы после активного деформирования в мартенситном состоянии или после реализации эффекта пластичности превращения. В этом случае в образцах наблюдается эффект обратимой памяти формы мартенситного типа. Вместе с тем, известно, что в сплавах с памятью формы можно наблюдать эффект обратимой памяти формы аустенитного типа, после активной деформации в аустенитном состоянии. В работе был исследован этот эффект и типичная зависимость деформации от температуры представлена на рис. 30а. Видно, что при охлаждении в интервале температур мартенситных превращений наблюдается едва различимое изменение деформации, при этом деформация незначительно растёт, как это наблюдается при реализации эффекта обратимой памяти формы мартенситного типа, а не уменьшается, как должно наблюдаться при эффекте обратимой памяти формы аустенитного типа. Это связано с тем, что, как было отмечено в пункте 3.2., деформирование в аустенитной фазе осуществляется не за счет пластической деформации, необходимой для наведения эффекта обратимой памяти формы, а за счет появления 14М мартенсита. Это подтверждается данными, представленными на рис. 30б, на котором наблюдается эффекта псевдоупругости в образце при температуре 150 °С. Появление мартенсита приводит к тому, что при последующем охлаждении и нагревании наблюдается эффект обратимой памяти формы мартенситного типа, а незначительная остаточная деформация определяет малую величину этого эффекта.

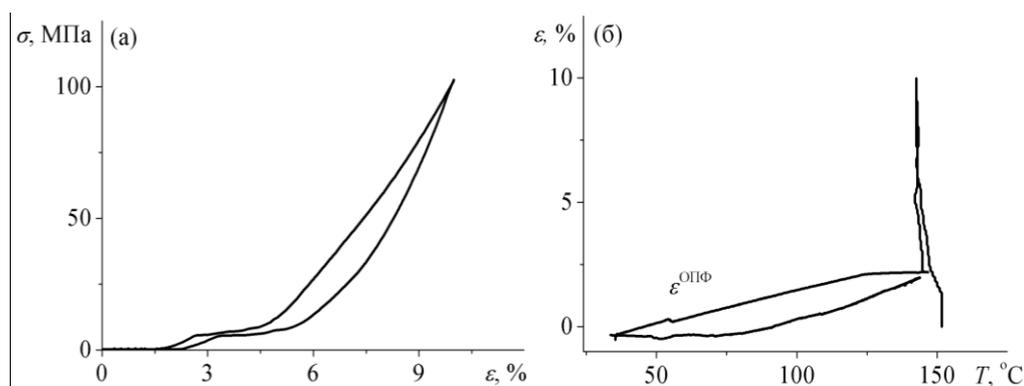


Рис. 30. Диаграмма деформирования сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  при температуре 150 °С (а) и зависимость деформации от температуры (б), полученная при нагревании и охлаждении.

По зависимостям  $\epsilon(T)$  были определены величины эффекта обратимой памяти формы при охлаждении и нагревании. Зависимость величины эффекта обратимой памяти формы от предварительной деформации представлена на рис. 34а. Видно, что с увеличением предварительной деформации величина эффекта обратимой памяти формы меняется немонотонно, до значения 15 % предварительной деформации возрастает, а затем убывает при 20 %. Таким образом, максимальное значение величины эффекта обратимой памяти формы составляет 0,4 % после предварительной деформации до 15 % в аустенитной фазе, тогда как в пункте 3.1. было получено, что после активного деформирования в мартенситном состоянии максимальное значение  $\epsilon^{\text{ОПФ}}$  больше, и соответствует значению 0,7 % при деформировании до 10 %. На рис. 31б представлена зависимость температур мартенситных переходов от предварительной деформации. Температуры прямого мартенситного перехода с увеличением предварительной деформации меняются слабо, а температуры обратного перехода возрастают при значении предварительной деформации.

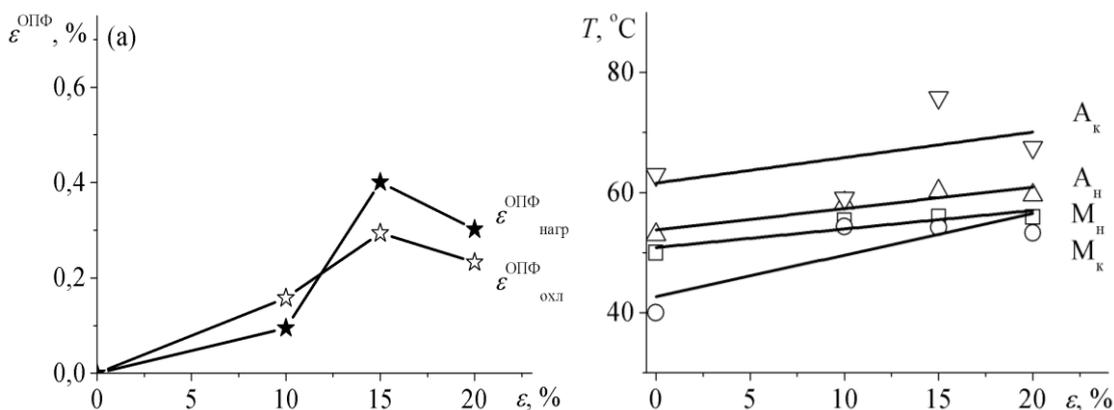


Рис. 31. Зависимости величины эффекта обратимой памяти формы (а), а также температур мартенситных переходов (б) от величины предварительной деформации, полученные в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001].

Таким образом результаты работы показывают, что эффект обратимой памяти формы аустенитного типа не может быть обнаружен после деформирования при температурах до 200 °C. Для того, чтобы инициировать этот эффект необходимо деформировать образцы при температурах, когда наведение мартенситной фазы невыгодно и образец деформируется пластически.

## Заключение

1. Монокристаллы сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  с ориентацией [001] деформируются в мартенситном состоянии за счет переориентации 10М мартенсита и последовательных межмартенситных превращений  $10\text{M} \rightarrow 14\text{M} \rightarrow \text{L}1_0$ . При разгрузке реализуются обратные межмартенситные превращения  $\text{L}1_0 \rightarrow 14\text{M} \rightarrow 10\text{M}$ , что сопровождается восстановлением большой неупругой деформации (до 13 %).

2. Эффект однократной памяти формы реализуется за счет обратного превращения 10М мартенсита в аустенит. Увеличение предварительной деформации приводит к возрастанию величины эффекта памяти формы до тех пор, пока деформирование осуществляется за счет переориентации 10М мартенсита. Появление под нагрузкой 14М и  $\text{L}1_0$  фаз не влияет на значение эффекта памяти формы, максимальная величина которого составляет 4,6%.

3. Установлено, что увеличение напряжения, действующего при охлаждении и нагревании, уменьшает величины эффектов пластичности превращения и памяти формы. Показано, что это связано с тем, что при нагрузке при температуре выше  $A_k$  часть аустенитной фазы переходит в мартенситную фазу в том случае, если напряжение превышает предел образования 14М мартенсита (более 70 МПа). Чем выше значение напряжения, тем больший объем сплава переходит в мартенситную фазу при нагрузке и тем меньший объем сплава испытывает мартенситное превращение при охлаждении и нагревании под напряжением, и тем меньше величины эффектов пластичности превращения и памяти формы.

4. При нагревании в ненапряженном состоянии обратное превращение испытывает как мартенсит, появившийся при охлаждении под нагрузкой, так и мартенсит, возникший при деформировании, поэтому величина эффекта памяти формы оказывается выше величины эффекта пластичности превращения и эффекта памяти формы, реализованного при нагревании под напряжением. С увеличением нагрузки, действующей при охлаждении,

величина эффекта памяти формы при нагревании без нагрузки возрастает до 5 %, что соответствует кристаллографическому ресурсу  $10M \rightarrow L2_1$  перехода.

5. В монокристаллах сплава  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$  с ориентацией [001] наблюдается эффект обратимой памяти формы мартенситного типа вне зависимости от способа и температуры предварительного деформирования. Максимальное значение эффекта обратимой памяти формы составляет 2,5% и наблюдается после предварительного деформирования за счет эффекта пластичности превращения.

6. В монокристаллах сплава  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$  с ориентацией [001] наблюдается эффект генерации реактивных напряжений, однако его величина незначительна и не превосходит 15 МПа.

7. Сплав  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$  может конкурировать с никелидом титана только при реализации эффекта псевдоупругости. Величины других эффектов памяти формы оказываются ниже, чем в сплавах на основе TiNi.

## Список используемой литературы:

[1] Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F. Shape memory alloys: Fundamental, Modeling and Applications. – Editors - Montreal: ETS Publ, 2003. – 851 p.

[2] Ооцука К., Симидзу К., Судзуку Ю. Сплавы с эффектом памяти формы/ под ред. Фунакубо Х.: пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.

[3] Лихачев В. А. Эффект памяти формы.// Соросовский образовательный журнал, 1997. – №3. – С.107-114.

[4] Хачин В. Н., Пушин В. Г., Кондратьев В. В. Никелид титана: Структура и свойства. – М.: Наука, 1992. – 160 с.

[5] Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П. Эффект памяти формы. – Л. : Изд. ЛГУ, 1987. – 216 с.

[6] Пушин В. Г., Прокошкин С. Д., Валиев Р. З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч.1. Структура, фазовые превращения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 368 с.

[7] Oikawa K., Ota T., Ohmori T., Tanaka Y., Morito H., Fujita A., Kainuma R., Fukamichi K., Ishida K. Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni–Ga–Fe shape memory alloys.// Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81, N 27. – P. 5201-5203

[8] Biswas A., Krishnan M. Deformation studies of Ni<sub>55</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>26</sub> ferromagnetic shape memory alloy.// Phys. Procedia. – 2010. – Vol. 10. – P. 105-110.

[9] Oikawa K., Ota T., Sutou Y., Ohmori T., Kainuma R., Ishida K. Magnetic and Martensitic Phase Transformations in a Ni<sub>54</sub>Ga<sub>27</sub>Fe<sub>19</sub> Alloy.// Materials Transactions. – 2002. – Vol. 43, N 9. – P. 2360-2362

[10] Heczko O., Fähler S., Vasilchikova T. M., Voloshok T. N., Klimov K. V., Chumlyakov Yu. I., Vasiliev A. N. Thermodynamic, kinetic, and magnetic

properties of a  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  magnetic shape-memory single crystal.// *Phys. Rev.* –2008. – Vol. 77. – P. 174402

[11] Hamilton R.F., Sehitoglu H., Efstathiou C., Maier H.J. Inter-martensitic transitions in Ni–Fe–Ga single crystals.// *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – P. 4867-4876.

[12] Efstathiou C., Sehitoglu H., Kurath P., Folettib S., Davoli P. Fatigue response of NiFeGa single crystals.// *Scripta Materialia*. – 2007. – Vol. 57. – P. 409-412.

[13] Oikawa K., Ota T., Ohmori T., Tanaka Y., Morito H., Fujita A., Kainuma R., Fukamichi K., Ishida K. Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni–Ga–Fe shape memory alloys.// *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81, N 27. – P. 2360-2362

[14] Omori T., Kamiya N., Sutou Y., Oikawa K., Kainuma R., Ishida K. Phase transformations in Ni–Ga–Fe ferromagnetic shape memory alloys.// *Materials Science and Engineering*. – 2004. – Vol. 378. – P. 403-408.

[15] Chumlyakov Yu. I., Kireeva I. V., Panchenko E. Yu., Kirillov V. A., Timofeeva E. E., Kretinina I. V., Danil'son Yu. N., Karaman I., Maier H., Cesari E. Thermoelastic martensitic transformations in single crystals with disperse particles.// *Russian Physics Journal*. – 2012. – Vol. 54, N 8. – P. 937-950

[16] Efstathiou C., Sehitoglu H., Carroll J., Lambros J., Maier H.J. Full-field strain evolution during intermartensitic transformations in single-crystal NiFeGa.// *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56. – P. 3791-3799

[17] Тимофеева Е.Е., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Тагильцев А.И. Закономерности межмартенситных термоупругих превращений в [012]-монокристаллах ферромагнитных NiFeGa при деформации сжатием.// *Известия высших учебных, Физика*. – 2014. – Т. 57. – № 9. – С. 105-113

[18] Kato H., Yasuda Y., Sasaki K. Thermodynamic assessment of the stabilization effect in deformed shape memory alloy martensite.// *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59. – P. 3955-6964

[19] Hamilton R.F., Sehitoglu H., Efstathiou C. and Maier H.J. Mechanical response of NiFeGa alloys containing second-phase particles.// *Scripta Materialia*. –2007. – Vol. 57. – P. 497–499