ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 55, № 10 ФИЗИКА 2012

УДК 669.24'1'871-539.371:548.55

Е.Ю. ПАНЧЕНКО, Ю.И.ЧУМЛЯКОВ*, Н. MAIER**, А.С. КАНАФЬЕВА*, В.А. КИРИЛЛОВ**

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ И ПОД НАГРУЗКОЙ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА [011]-МОНОКРИСТАЛЛОВ $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$[1]

На монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ (ат. %), ориентированных вдоль направления [011], исследовано влияние старения при 673 К, 0,5 ч в свободном состоянии и под сжимающей нагрузкой на температурную зависимость критических напряжений образования $L1_0$-мартенсита, предела текучести $B2$-фазы, температурный интервал наблюдения сверхэластичности, величину механического гистерезиса. Старение в свободном состоянии и под нагрузкой монокристаллов приводит к упрочнению высокотемпературной $B2$-фазы, расширению температурного интервала наблюдения сверхэластичности и уменьшению почти в 3 раза механического гистерезиса по сравнению с закаленным состоянием. Впервые показано, что в состаренных под нагрузкой [011]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ по сравнению с состаренными в свободном состоянии снижаются критические напряжения образования мартенсита при $T < 473$ К, увеличивается предел текучести аустенита и температура начала $B2$–$L1_0$ мартенситных превращений при охлаждении на $\Delta M_s \sim 40$ К.

Ключевые слова: *термоупругие мартенситные превращения, монокристаллы, сверхэластичность, старение под нагрузкой, дисперсные частицы, циклическая стабильность.*

Введение

Поли- и монокристаллы сплава CoNiAl, которые испытывают $B2$–$L1_0$ термоупругие мартенситные превращения (МП) в ферромагнитном состоянии, могут найти широкое применение как материалы с обычным и магнитным эффектом памяти формы (ЭПФ). В закаленных монокристаллах $Co_{40}Ni_{33}Al_{27}$, $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$, ориентированных вдоль направления [001], наблюдается высокотемпературная сверхэластичность (СЭ) при температурах испытания $T > 373$ К, полностью обратимая деформация до 7 % в цикле нагрузка – разгрузка в этих кристаллах имеет место вплоть до температуры 580 К при деформации растяжением [1–3]. Однако высокотемпературные испытания при $T > 473$ К закаленных монокристаллов сплавов нестехиометрического состава $(Co,Ni)_{50+x}Al_{50-x}$ сопровождаются выделением наноразмерных дисперсных частиц вторичных фаз, которые оказывают существенное влияние на развитие МП и приводят к изменению характеристик СЭ: повышению критических напряжений образования мартенсита, увеличению температурного интервала СЭ, уменьшению величины обратимой деформации [2–5]. Предварительное старение закаленных кристаллов позволит стабилизировать микроструктуру и функциональные свойства материала при высокотемпературных испытаниях и за счет упрочнения $B2$-фазы наночастицами создавать высокопрочные материалы с ЭПФ, высокотемпературной СЭ и высокой циклической стабильностью функциональных свойств. На монокристаллах сплавов TiNi, FeNiCoAlTa, NiFeGaCo показано, что выделение когерентных частиц размером до 20–30 нм способствует повышению циклической стабильности сверхэластичности, во-первых, за счет эффектов дисперсионного твердения, во-вторых, за счет сохранения когерентности на границе частица – матрица при наследовании частиц кристаллами мартенсита, что приводит к накоплению упругой энергии и уменьшению процессов рассеяния энергии при развитии обратимых МП [3, 6–8]. Старение в свободном состоянии при 673–873 К приводит в монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ к выделению нескольких типов дисперсных частиц: равноосные частицы α-Co с ГЦК-решеткой, неравноосные частицы ε-Co с ГПУ-решеткой и со сверхструктурой типа Ni_2Al, вытянутые вдоль ~ $<111>_{B2}$ и $<112>_{B2}$ направлений соответственно [4, 5, 9, 10]. Известно, что в случае выделения неравноосных частиц за счет старения под нагрузкой можно управлять числом кристаллографических вариантов дисперсных частиц [11, 12]. Каждый из кристаллографических вариантов неравноосных частиц характеризуется определенным направлением, вдоль которого вытянуты частицы, например $[\bar{1}\,11]_{B2}$, $[\bar{1}\,\bar{1}\,1]_{B2}$, $[1\,\bar{1}\,1]_{B2}$, $[111]_{B2}$ [11–14]. Если внешнее напряжение является одноосным сжатием или растяжением вдоль опреде-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП, госконтракты № 14.740.11.0258, 16.740.11.0462, и грантом РФФИ № 12-08-00573.

ленного направления в кристалле, относительно которого направления типа $<111>_{B2}$ расположены несимметрично, то варианты частиц, эквивалентные в кристалле без нагрузки, будут обладать разной упругой энергией. В этом случае будут расти варианты с минимальной упругой энергией, а рост высокоэнергетических вариантов частиц будет подавляться. В результате наблюдается ориентированный рост дисперсных частиц. В кристаллах TiNi при старении под нагрузкой выделение одного кристаллографического варианта линзообразных частиц Ti_3Ni_4 с плоскостью габитуса вдоль одной из плоскостей типа $\{111\}_{B2}$ приводит к созданию внутренних дальнодействующих напряжений, возникающих за счет суммирования локальных напряжений от одного варианта частиц, изменению температур $B2$–R–$B19'$ МП, обратимому упругому двойникованию кристаллов R-мартенсита и появлению двойного ЭПФ [11–14]. Исследования влияния старения под нагрузкой на развитие термоупругих $B2$–$L1_0$ МП и функциональные свойства монокристаллов сплавов CoNiAl до сих пор не проводились. Целью данной работы является на закаленных и состаренных в свободном состоянии и под сжимающей нагрузкой монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ исследовать закономерности развития $B2$–$L1_0$ МП, влияние старения на температурный интервал СЭ, величину СЭ и устойчивость кривых СЭ к циклическим испытаниям при деформации сжатием.

В работе [4] на монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ (ат. %) исследовано влияние температуры и продолжительности старения на развитие термоупругих $B2$–$L1_0$ МП при охлаждении/нагреве. Показано, что при температурах старения $T \geq 673$ К, $t \geq 1$ ч (размер частиц $d > 50$ нм, межчастичное расстояние $L \leq 50$ нм) наблюдается резкий рост температурного гистерезиса и полное подавление термоупругих $B2$–$L1_0$ МП при охлаждении/нагреве и под нагрузкой [4]. Поэтому нанокомпозиты с термоупругими $B2$–$L1_0$ МП на основе монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ можно получать при температурах старения, не превышающих 673 К ($t < 1$ ч), за счет выделения дисперсных частиц размером до 20 нм [4].

1. Методика эксперимента

Монокристаллы сплава $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ выращивали методом Бриджмена в атмосфере инертного газа. Образцы для испытаний сжатием имели форму параллелепипеда размером 3×3×6 мм. Исходные образцы отжигали в течение 8,5 ч при 1613 К и закаливали в воду комнатной температуры. Как показано в [2, 4], высокотемпературная $B2$-фаза в закаленных кристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ содержит небольшую, 1–2 %, объемную долю γ-фазы. Частицы γ-фазы, богатые Co, имеют ГЦК-структуру и способствуют повышению пластичности ферромагнитных интерметаллидов CoNiAl [5, 15, 16]. Старение монокристаллов при 673 К в течение 0,5 ч проводилось в вакуумной установке со скоростью нагрева/охлаждения 14–16 К/мин. Для исключения разницы в термообработке образцы старили в свободном состоянии и под сжимающей нагрузкой 100 МПа одновременно. Образец, старение которого проводилось под нагрузкой, помещали в захваты машины для механических испытаний, нагрузку к образцу прикладывали при $T = 473$ К и поддерживали постоянной в течение старения. Ориентация образцов определялась на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3 с использованием FeK_α-излучения. Перед испытанием образцы шлифовали и электролитически полировали в электролите 200 мл H_3PO_4 + 50 мл CrO_3 при $T = 293$ К, $U = 20$ В. Для закаленных монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ температуры начала и конца прямого $M_s = 255$ К, $M_f = 181$ К и обратного $A_s = 208$ К, $A_f = 275$ К $B2$–$L1_0$ МП определялись по зависимости электросопротивления от температуры $\rho(T)$. Для состаренных в свободном состоянии и под нагрузкой монокристаллов определить температуры МП по зависимости $\rho(T)$ не удалось, перегибы на кривых $\rho(T)$ не наблюдались из-за малой длины образцов и низких температур МП. Исследование микроструктуры монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ в закаленном и состаренном без нагрузки состояниях представлено в работе [4]. Старение при 673 К в течение 0,5 ч приводит к выделению дисперсных частиц ε-Co с ГПУ-решеткой, α-Co с ГЦК-решеткой и со сверхструктурой типа Ni_2Al размером до 20 нм, общая объемная доля частиц $f \sim 20$ %. Микроструктуру монокристаллов изучали на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM 200 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Механические испытания проводили на установке Instron VHS 3369 со скоростью $\dot{\varepsilon} = 1 \cdot 10^{-3}\,1/\text{с}$. Температуру начала температурного интервала СЭ определяли по появлению первой кривой $\sigma(\varepsilon)$ при $T > A_f$ с полностью обратимой деформацией в цикле нагрузка – разгрузка. Температуру конца температурного интервала СЭ – по кривой $\sigma(\varepsilon)$ при появлении необратимой деформации более 0,5 % в цикле нагрузка – разгрузка.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Зависимость критических напряжений образования мартенсита и предела текучести высокотемпературной фазы от температуры $\sigma_{0,1}(T)$ исследована на закаленных, состаренных в свободном состоянии и под нагрузкой [011]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ в интервале температур от 190 до 873 К и имеет вид, характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой (рис. 1). При $T > M_s$ наблюдается развитие $B2$–$L1_0$ МП под нагрузкой и критические напряжения $\sigma_{0,1}$, необходимые для начала развития МП, увеличиваются с ростом температуры в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса [11]

$$d\sigma_{0,1}(T)/dT = -\Delta H/(\varepsilon_{tr} \cdot T_0). \quad (1)$$

Здесь ε_{tr} – деформация превращения; ΔH – изменение энтальпии при МП; T_0 – температура равновесия фаз. Температура M_d, при которой критические напряжения для развития МП под нагрузкой достигают предела текучести высокотемпературной $B2$-фазы, соответствует максимуму на кривых $\sigma_{0,1}(T)$ и при $T > M_d$ зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ описывает температурную зависимость предела текучести $B2$-фазы. Экспериментально показано, что старение в свободном состоянии и под нагрузкой при 673 К, 0,5 ч приводит к увеличению температуры M_d, температурного интервала развития МП под нагрузкой $\Delta T = M_d - M_s$, предела текучести высокотемпературной фазы $\sigma_{0,1}$ при $T \geq M_d$ по сравнению с закаленными кристаллами (рис. 1). В состаренных в свободном состоянии [011]-монокристаллах $\sigma_{0,1}(M_d) = 1310$ МПа возрастают почти в 1,8 раза по сравнению с закаленным состоянием $\sigma_{0,1}(M_d) = 740$ МПа. Максимальные значения $\sigma_{0,1}(M_d) = 1420$ МПа и температуры $M_d = 765$ К наблюдаются в состаренных под нагрузкой [011]-монокристаллах.

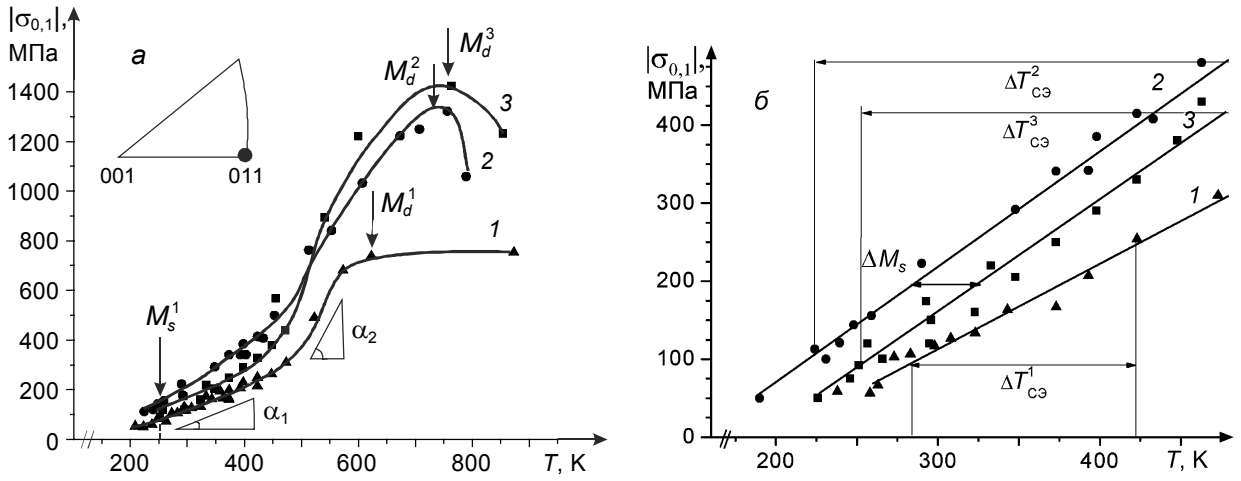


Рис. 1. Зависимость критических напряжений от температуры $\sigma_{0,1}(T)$ в монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ в закалённом состоянии (кр. *1*) и состаренном при 673 К, 0,5 ч без нагрузки (кр. *2*) и под нагрузкой (кр. *3*) состояниях: *а* – в широком температурном интервале от 200 до 900 К; *б* – на стадии 1 в области развития термоупругих $B2$–$L1_0$ МП под нагрузкой в интервале температур от 200 до 470 К

В интервале температур $\Delta T = M_d - M_s$ развития МП под нагрузкой критические напряжения $\sigma_{0,1}$ увеличиваются в соответствии с соотношением (1) и на кривых $\sigma_{0,1}(T)$ имеют место две стадии с разным коэффициентом $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$. В [011]-монокристаллах для всех структурных состояний α_1 на первой стадии при $T < 473$ К меньше, чем α_2 на второй стадии при $473\ \text{К} < T < M_d$ (рис. 1, *а*). Закаленные кристаллы при $T < 473$ К характеризуются минимальным коэффициентом $\alpha_1 = 1{,}1$ МПа/К (рис. 1). Низкий коэффициент $\alpha_1 = 1{,}3$ МПа/К наблюдался также в закаленных [011]-монокристаллах $Co_{38}Ni_{33}Al_{29}$ [15]. Во всех исследованных структурных состояниях $\alpha_2 = d\sigma_{0,1}/dT$ при $473\ \text{К} < T < M_d$ более чем в 2 раза превышает $\alpha_1 = d\sigma_{0,1}/dT$ при $M_s < T < 473$ К и составляет в закаленных кристаллах $\alpha_2 = 3{,}8$ МПа/К, в состаренных в свободном состоянии $\alpha_2 = 3{,}3$ МПа/К и в состаренных под нагрузкой кристаллах $\alpha_2 \approx 4{,}3$ МПа/К (рис. 1, *а*). Вторая стадия с высокими значениями α_2 в области развития МП под нагрузкой может определяться несколькими факторами. Во-первых, МП под нагрузкой при $423\ \text{К} < T < M_d$ может сопровождаться пластической деформацией, которая остается необратимой при разгрузке. Поэтому в этом интервале температур $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$ увеличивается и/или наблюдается нелинейная зависимость $\sigma_{0,1}(T)$, как пока-

зано в работах на монокристаллах CoNiAl и NiTi [2, 5]. Во-вторых, при высокотемпературных механических испытаниях ($T > 473$ К) в закаленных кристаллах протекают процессы старения. Это приводит к увеличению критических напряжений образования мартенсита $\sigma_{0,1}$ за счет эффектов дисперсионного твердения, снижению температур МП и соответственно к наблюдению стадийности на зависимости $\sigma_{0,1}(T)$ при $M_s < T < M_d$ [2, 3, 5]. В-третьих, различие эффективных модулей упругости аустенита $E_а$ и мартенсита $E_м$ может оказывать влияние на температурную зависимость критических напряжений [17]. При $E_а \neq E_м$ появляется дополнительный вклад в деформацию превращения при развитии МП под нагрузкой, связанный с различием упругих деформаций аустенита и мартенсита. Деформация превращения ε_{tr} в этом случае не будет соответствовать деформации решетки ε_0 при $B2$–$L1_0$ МП [17]:

$$\varepsilon_{tr}(T) = \varepsilon_0 + \left[\frac{1}{E_м} - \frac{1}{E_а}\right] |\sigma_{0,1}(T)|. \qquad (2)$$

В соответствии с (2), если $E_а < E_м$, то ε_{tr} убывает с ростом температуры и уровня критических напряжений образования мартенсита. Это приводит к более быстрому увеличению критических напряжений $\sigma_{0,1}$ с ростом температуры испытания, чем в случае равных модулей упругости $E_а = E_м$ [17]. Соотношение этих трех факторов при высокотемпературных механических испытаниях может быть различно в зависимости от структурного состояния в закаленных и состаренных [011]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ и требует дальнейшего исследования. Однако во всех трех состояниях – закаленном, состаренном в свободном состоянии и под нагрузкой – в [011]-монокристаллах при $T > 473$ К, так же как и в закаленных [001]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ [2], наблюдается отклонение от линейной зависимости критических напряжений образования мартенсита $\sigma_{0,1}(T)$ при развитии одностадийных $B2$–$L1_0$ МП под нагрузкой в температурном интервале $\Delta T = M_d - M_s$.

Рассмотрим подробнее влияние старения на зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ на первой стадии при $M_s < T <$ < 473 К (рис. 1, *б*). Старение в свободном состоянии и под нагрузкой приводит к увеличению критических напряжений образования мартенсита при одной и той же температуре испытания (рис. 1, *б*). Рост критических напряжений, необходимых для образования мартенсита, в состаренных кристаллах по сравнению с закаленными обусловлен двумя причинами. Во-первых, старение в свободном состоянии и под нагрузкой приводит к увеличению в 1,36 раза $\alpha_1 = d\sigma_{0,1}/dT = 1{,}5$ МПа/К по сравнению с закаленным состоянием $\alpha_1 = 1{,}1$ МПа/К. Поэтому в состаренных кристаллах критические напряжения образования мартенсита под нагрузкой $\sigma_{0,1}$ увеличиваются на большую величину с ростом температуры испытания T выше M_s при одинаковых значениях ($T - M_s$). Во-вторых, выделение дисперсных частиц сдвигает температуры МП к более низким температурам по сравнению с закаленным состоянием [4]. Это связано с уменьшением концентрации Co и Ni в матрице при выделении частиц ε-Co, α-Co и Ni_2Al, увеличением величины генерируемой при превращении упругой энергии и увеличением сопротивления движению межфазных границ при развитии превращения в структурно-неоднородных монокристаллах. Подробно изменение температур $B2$–$L1_0$ МП при старении в свободном состоянии монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ обсуждалось нами в работе [4]. В соответствии с уравнением (1), чем больше смещение температуры испытания от температуры начала МП M_s при охлаждении ($T - M_s$), тем выше необходимы критические напряжения для начала МП под нагрузкой. Максимальные значения критических напряжений $\sigma_{0,1}$ для образования мартенсита под нагрузкой при $T < 473$ К наблюдаются для состаренных без нагрузки монокристаллов, которые характеризуются минимальной температурой $M_s \sim 175$ К [4]. В этом температурном интервале для состаренных под нагрузкой монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ линейная зависимость $\sigma_{0,1}(T)$ (кривая *2* рис. 1, *б*) параллельно сдвигается в область более высоких температур относительно зависимости $\sigma_{0,1}(T)$ для состаренных без нагрузки кристаллов (кривая *3* рис. 1, *б*). Поэтому по величине сдвига $\sigma_{0,1}(T)$ можно оценить величину изменения температуры начала $B2$–$L1_0$ МП при охлаждении $\Delta M_s = 40$ К для состаренных под нагрузкой по сравнению с состаренными в свободном состоянии кристаллами (рис. 1, *б*). Это подтверждают исследования развития термоупругих $B2$–$L1_0$ МП при охлаждении/нагреве под действием постоянной нагрузки $\sigma = 50$ и 100 МПа. Кривые деформация – температура при охлаждении/нагреве при 100 МПа для состаренных [011]-монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ приведены на рис. 2. Экспериментально показано, что при одном и том же уровне внешних приложенных напряжений в состаренных под нагрузкой кристаллах температура начала МП при охлаждении M_s сдвигается в сторону более высоких температур по сравнению с монокристаллами, состаренными в свободном состоянии (рис. 2). Величина сдвига со-

ставляет ΔM_s = (43±3) К при σ = 50 МПа и ΔM_s = (37±3) К при σ = 100 МПа, что хорошо согласуются с данными $\Delta M_s \sim 40$ К, полученными из анализа температурной зависимости критических напряжений образования мартенсита (рис. 1, *б*). Таким образом, впервые установлено, что состаренные под нагрузкой [011]-монокристаллы $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ при охлаждении испытывают $B2–L1_0$ МП при более высоких температурах по сравнению с кристаллами, состаренными без нагрузки. Это связано с наличием в состаренных под нагрузкой кристаллах дальнодействующих полей напряжений, которые отсутствуют в кристаллах, состаренных в свободном состоянии, за счет взаимной компенсации локальных полей напряжений от частиц различных кристаллографических вариантов.

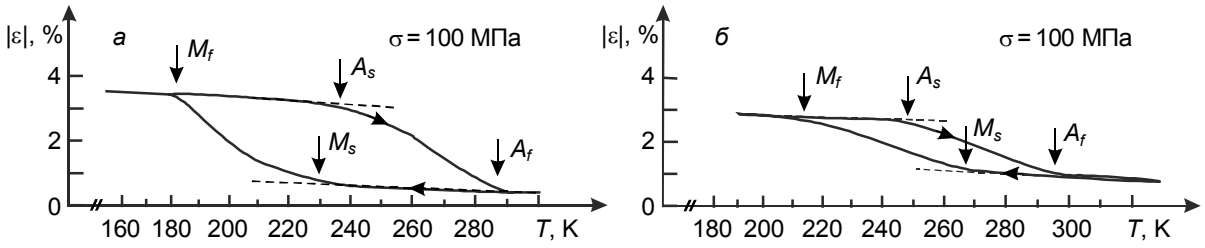


Рис. 2. Кривые деформация – температура при охлаждении/нагреве для [011]-кристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ под сжимающей нагрузкой 100 МПа: *а* – в состаренном при 673 К, 0,5 ч без нагрузки состоянии; *б* – в состаренном при 673 К, 0,5 ч под нагрузкой состоянии

Направления $<111>_{B2}$ и $<112>_{B2}$, вдоль которых вытянуты дисперсные частицы, расположены несимметрично относительно направления $[011]_{B2}$. Поэтому приложение нагрузки вдоль $[011]_{B2}$ при старении монокристаллов будет оказывать влияние на отбор кристаллографических вариантов дисперсных частиц. При ориентированном расположении частиц в состаренных под нагрузкой [011]-кристаллах возникают дальнодействующие поля напряжений $\Delta\sigma_G$ за счет суммирования локальных полей напряжений от частиц одного кристаллографического варианта, имеющих параметры кристаллической решетки, отличные от матрицы. Дальнодействующие поля напряжений $\Delta\sigma_G$ в сплавах с памятью формы способствуют развитию превращений, так же как и внешние приложенные напряжения, и в соответствии с уравнением (1) сдвигают температуру M_s в область высоких температур:

$$\Delta\sigma_G = -\frac{\Delta H}{(\varepsilon_{tr} \cdot T_0)} \Delta M_s \,. \qquad (3)$$

Используя экспериментальные данные $\alpha_1 = d\sigma_{0,1}/dT$ = 1,5 МПа/К, ΔM_s = 40 К и соотношения (1) и (3), можно оценить дальнодействующие поля напряжений, возникающие в монокристаллах за счет ориентированного расположения неравноосных дисперсных частиц. Оценка показывает, что дальнодействующие поля напряжений в состаренных под нагрузкой кристаллах составляют $\Delta\sigma_G$ = 60 МПа, что способствует развитию $B2–L1_0$ МП при более высоких температурах. Близкие значения дальнодействующих полей напряжений и повышение температуры M_s наблюдаются в состаренных под нагрузкой монокристаллах Ti – (51,0–51,5) ат. % Ni, содержащих один кристаллографический вариант дисперсных частиц Ti_3Ni_4 [13].

На первой стадии $\sigma_{0,1}(T)$ с низкими значениями α_1 в температурном интервале развития $B2–L1_0$ МП под нагрузкой при $T > A_f$ в [011]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ во всех структурных состояниях наблюдается СЭ – полная обратимость заданной деформации при снятии нагрузки за счет обратимых МП. В состаренных в свободном состоянии [011]-монокристаллах, характеризующихся минимальными температурами МП, температура начала СЭ составляет T_1 = 223 К, в закаленных кристаллах первая совершенная петля СЭ наблюдается при T_1 = 283 К. На рис. 3 приведены кривые σ(ε) в зависимости от числа изотермических циклов нагрузка – разгрузка при T_1 = = 293 К для [011]-монокристаллов. Экспериментально установлено, что в закаленных монокристаллах на кривых σ(ε) наблюдается неустойчивость течения при развитии МП под нагрузкой, напряжения могут уменьшаться при увеличении степени деформации (рис. 3, *а*). Кривая нагрузки в закаленных кристаллах имеет два характерных «сброса напряжений» за счет выхода мартенситных кристаллов на свободную поверхность образца, что приводит к релаксации упругой энергии. Старение приводит к измельчению кристаллов мартенсита, и характерный для закаленных кри-

сталлов «сброс напряжений» на кривых СЭ отсутствует (рис. 3, *б*, *в*). В закаленных кристаллах максимальная величина обратимой деформации $\varepsilon_{СЭ} = (2{,}4 \pm 0{,}3)$ %, что соответствует теоретически рассчитанной величине деформации решетки при $B2$–$L1_0$ МП в данной ориентации $\varepsilon_0 = 2{,}5$ % [18]. В состаренных кристаллах величина СЭ меньше $\varepsilon_{СЭ} = (2{,}1 \pm 0{,}3)$ %, чем в закаленных, что связано с уменьшением объемной доли матрицы, испытывающей $B2$–$L1_0$ МП, при выделении дисперсных частиц, которые не испытывают МП.

Монокристаллы $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$, ориентированные вдоль [011], во всех структурных состояниях демонстрируют высокую стабильность петли СЭ при изотермических циклах при $T = 293$ К. Аналогично высокую стабильность при циклических нагрузках имеют монокристаллы CoNiAl, ориентированные вдоль [001]-направления, в закаленном состоянии и после термомеханических обработок [3]. Критические напряжения $\sigma_{0,1}$ значительно снижаются (на 20–30 %) в первом цикле нагрузка – разгрузка, далее с ростом числа циклов от 10 до 50 остаются постоянными (рис. 3). Установлено, что во всех структурных состояниях величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$, определенная как разность между напряжениями прямого и обратного МП на середине петли СЭ, уменьшается после первого изотермического цикла нагрузка – разгрузка и далее с увеличением числа циклов до 50 остается постоянной. Однако в закаленных кристаллах при $T = 293$ К величина механического гистерезиса составляет $\Delta\sigma = (122 \pm 3)$ МПа, тогда как для состаренных кристаллов в свободном состоянии $\Delta\sigma = (47 \pm 3)$ МПа и под нагрузкой $\Delta\sigma = (43 \pm 3)$ МПа почти в 3 раза меньше (рис. 3).

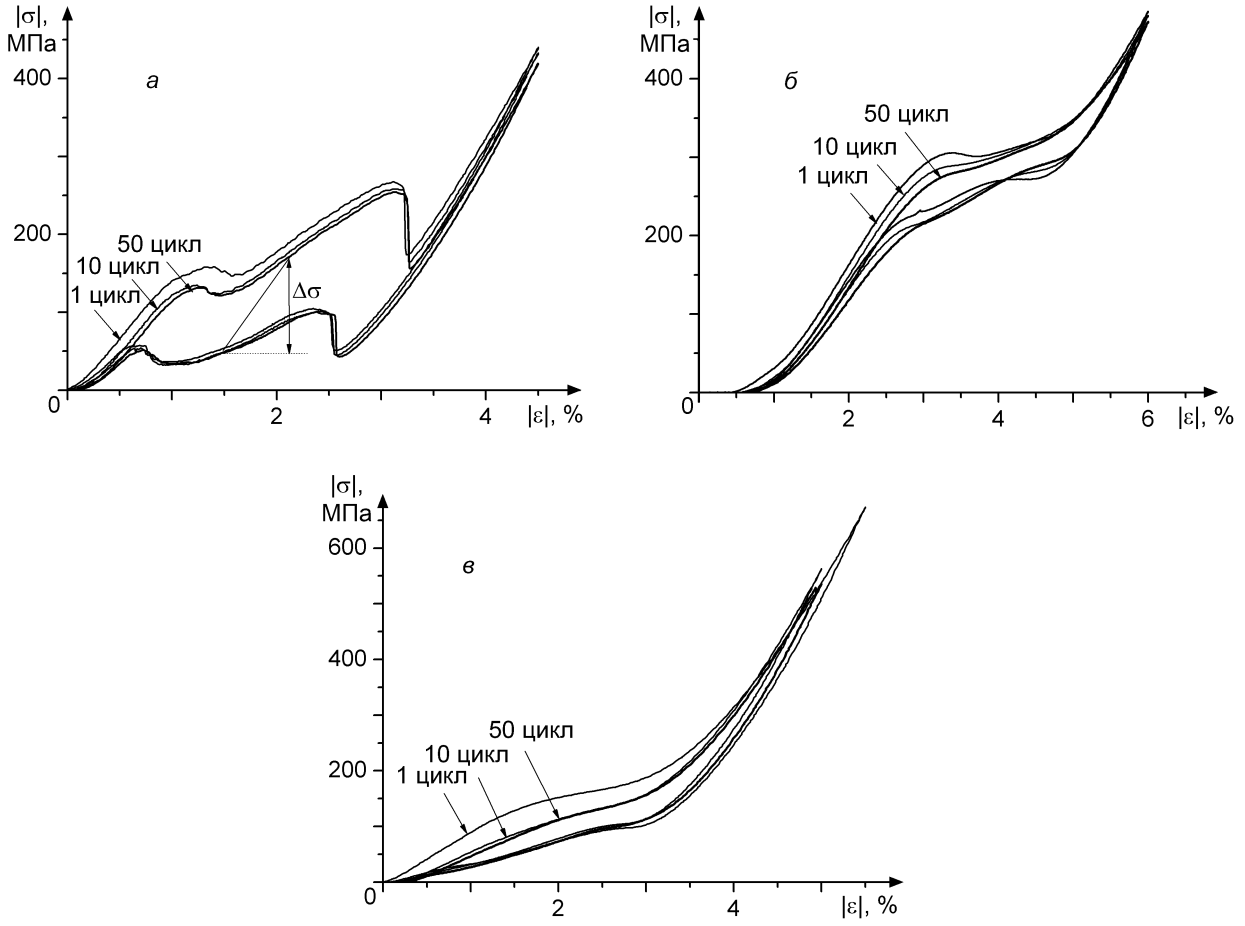


Рис. 3. Кривые напряжение – деформация в зависимости от числа изотермических циклов нагрузка – разгрузка при $T = 293$ К для [011]-кристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ при деформации сжатием: *а* – в закаленном от 1623 К состоянии; *б* – в состаренном без нагрузки при 673 К, 0,5 ч; *в* – в состаренном под нагрузкой при 673 К, 0,5 ч состояниях

Таким образом, в зависимости от структурного состояния [011]-монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ можно в широких пределах варьировать параметры СЭ при комнатной температуре испытаний $T = 293$ К, сохраняя высокую циклическую стабильность кривых СЭ (рис. 3). Так, в закаленных

[011]-монокристаллах обратимые $B2$–$L1_0$ МП при T = 293 К характеризуются низкими критическими напряжениями $\sigma_{0,1}$ = (125±5) МПа, широким механическим гистерезисом $\Delta\sigma$ = (122±3) МПа (10–50 цикл). Старение под нагрузкой позволяет в [011]-монокристаллах получить стабильную петлю СЭ при низких критических напряжениях $\sigma_{0,1}$ = (80±5) МПа и с узким механическим гистерезисом $\Delta\sigma$ = (43±3) МПа (10–50 цикл). Тогда как состаренные в свободном состоянии [011]-монокристаллы испытывают при T = 293 К термоупругие $B2$–$L1_0$ МП при высоких критических напряжениях $\sigma_{0,1}$ = (243±5) МПа с узким механическим гистерезисом $\Delta\sigma$ = (47±3) МПа. Уменьшение механического гистерезиса и, следовательно, величины рассеянной энергии при развитии обратимых МП под нагрузкой при выделении дисперсных частиц размером до 50 нм по сравнению с однофазным состоянием обнаружено также в [123]-монокристаллах NiFeGaCo [8]. Выделение частиц приводит к измельчению кристаллов мартенсита [8], изменению их тонкой двойниковой структуры [6, 11] и упрочнению высокотемпературной фазы. Эти факторы совместно с упругой деформацией частиц, не испытывающих МП, при сохранении когерентности на границе частица – матрица способствуют уменьшению релаксации упругой энергии при развитии обратимых МП и могут приводить к сокращению механического гистерезиса в состаренных монокристаллах по сравнению с однофазными. Выяснение физических причин влияния критических напряжений образования мартенсита, температуры испытания, дальнодействующих полей напряжений в состаренных под нагрузкой кристаллах на величину механического гистерезиса $\Delta\sigma$ требует дальнейшего исследования.

На рис. 4 приведены кривые $\sigma(\varepsilon)$ для [011]-монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ при высокотемпературных испытаниях $T \geq 423$ К. В закаленных [011]-кристаллах, при $T \geq 423$ К СЭ сопровождается в цикле нагрузка – разгрузка необратимой деформацией до $\varepsilon_{необ}$ = 0,6–0,8 % (рис. 4, *а*). Электронно-микроскопически в закаленных [011]-кристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ после одного цикла нагрузка – разгрузка при T = 423 и 473 К наблюдаются скопления дислокаций (рис. 5).

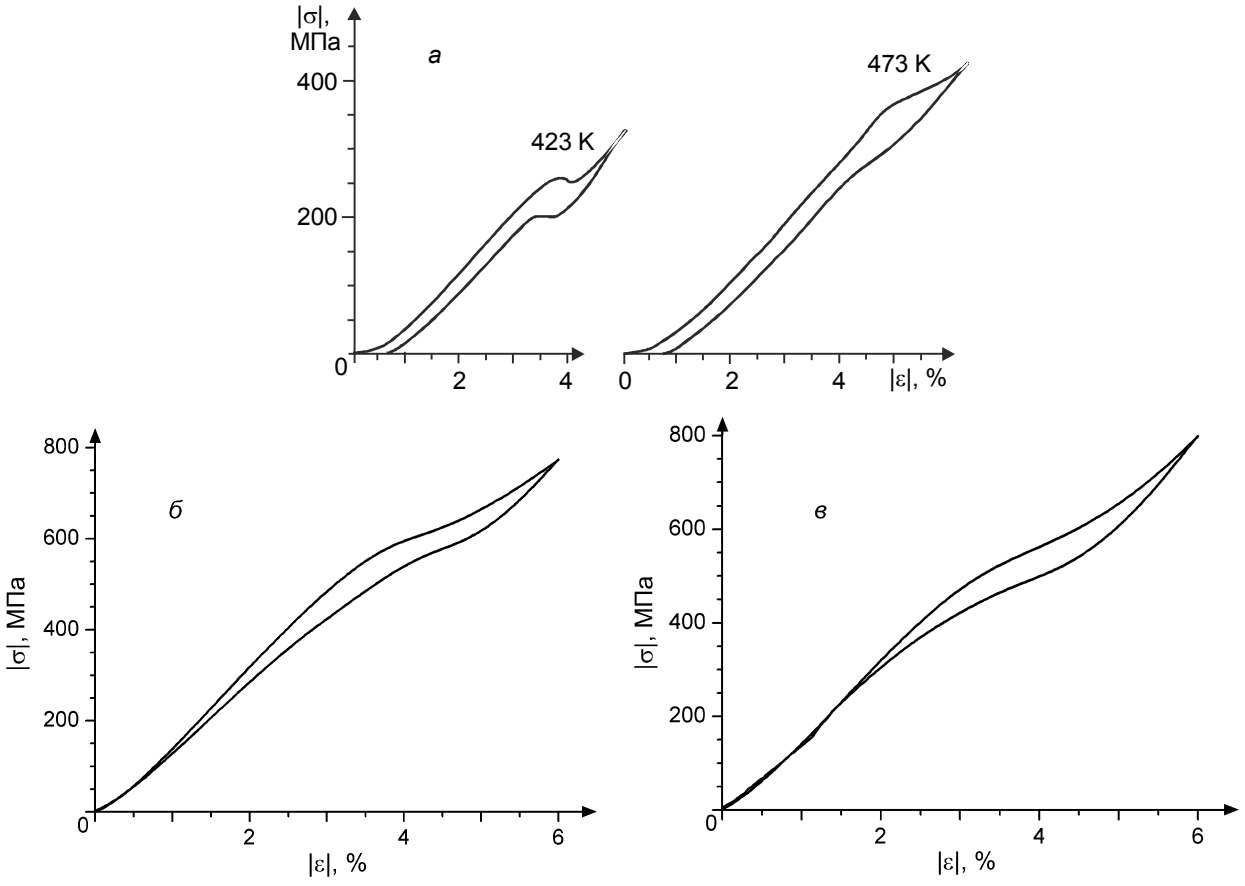


Рис. 4. Кривые напряжение – деформация для [011]-кристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ при деформации сжатием: *а* – в закаленном состоянии при T = 423 и 473 К; *б* – в состаренном при 673 К, 0,5 ч без нагрузки состоянии, T = 463 К; *в* – в состаренном при 673 К, 0,5 ч под нагрузкой состоянии, T = = 463 К

Значит, в закаленных [011]-кристаллах при температурах испытания $T \geq 423$ К развитие термоупругих $B2$–$L1_0$ МП под нагрузкой сопровождается образованием дислокаций, что приводит к появлению $\varepsilon_{\text{необ}}$ в цикле нагрузка – разгрузка и при $T = 423$ К заканчивается температурный интервал СЭ. Старение при 673 К, 0,5 ч значительно упрочняет высокотемпературную $B2$-фазу (рис. 1), подавляет дислокационное скольжение при развитии МП под нагрузкой и при $T \geq 423$ К в состаренных [011]-кристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$, наблюдается совершенная СЭ ($\varepsilon_{\text{необ}} = 0$) с механическим гистерезисом $\Delta\sigma = (58\pm3)$ МПа для состаренных в свободном состоянии и $\Delta\sigma = (72\pm3)$ МПа для состаренных под нагрузкой (рис. 4). Таким образом, старение приводит к значительному расширению температурного интервала СЭ ($\Delta T_{\text{СЭ}} > 250$ К для состаренных в свободном состоянии кристаллов и $\Delta T_{\text{СЭ}} > 220$ К для состаренных под нагрузкой) по сравнению с закаленным состоянием $\Delta T_{\text{СЭ}} = 140$ К (см. рис. 1, *б* и 4).

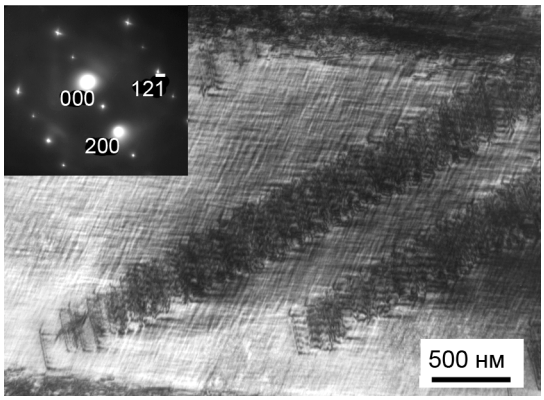


Рис. 5. Дислокационная структура и соответствующая миикродифракция, ось зоны 012_{B2}, в закаленных [011]-монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ после циклов нагрузка – разгрузка при $T = 423$ и 473 К при исследовании СЭ

Выводы

1. Экспериментально показано, что старение при 673 К, 0,5 ч в свободном состоянии и под нагрузкой монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$, ориентированных вдоль направления [011], приводит к упрочнению высокотемпературной $B2$-фазы и расширению температурного интервала ($\Delta T = M_d - M_s$) развития $B2$–$L1_0$ мартенситных превращений под нагрузкой. Максимальные значения температуры $M_d = 765$ К и $\sigma_{0,1}(M_d) = 1420$ МПа наблюдаются в состаренных под нагрузкой [011]-монокристаллах.

2. Установлено, что состаренные в свободном состоянии и под нагрузкой [011]-монокристаллы $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ при деформации сжатием обладают совершенной высокотемпературной сверхэластичностью при температурах испытания $T \geq 423$ К в отличие от закаленных кристаллов, в которых в этом температурном интервале сверхэластичность сопровождается необратимой деформацией до 0,8 % за счет образования дислокаций при развитии $B2$–$L1_0$ МП под нагрузкой при $T \geq 423$ К.

3. Монокристаллы $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$, ориентированные вдоль направления [011], во всех структурных состояниях при деформации сжатием характеризуются высокой устойчивостью кривых сверхэластичности в циклах нагрузка – разгрузка при $T = 293$ К во всех структурных состояниях. В закаленном состоянии величина механического гистерезиса $\sigma = (122\pm3)$ МПа почти в 3 раза больше, чем [011]-монокристаллах, состаренных в свободном состоянии $\Delta\sigma = (47\pm3)$ МПа и под нагрузкой $\Delta\sigma = (43\pm3)$ МПа.

4. Впервые показано, что старение при 673 К, 0,5 ч под сжимающей нагрузкой 100 МПа [011]-монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ в отличие от старения в свободном состоянии приводит к увеличению температур $B2$–$L1_0$ МП на $\Delta M_s \sim 40$ К, снижению критических напряжений образования мартенсита, что связано с наличием дальнодействующих полей, возникающих за счет ориентированного расположения частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chumlyakov Yu., Panchenko E., Kireeva I., et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 2008. – V. 481–482. – P. 95–100.
2. Чумляков Ю.И., Панченко Е.Ю., Овсянников А.В. и др. // ФММ. – 2009. – Т. 107. – № 2. – С. 207–218.
3. Dadda J., Maier H.J., Karaman I., and Chumlyakov Y.I. // Acta Mater. – 2009. – V. 57. – P. 6123–6134.
4. Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Maier H. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 6. – С. 96–102.
5. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 10. – С. 19–38.

6. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю. и др. // Изв. вузов. Физика.– 2011. – Т. 54. – № 8. – С. 96–108.
7. Hornbogen E. // J. Mater. Sci. – 2004. – V. 39. – P. 385–399.
8. Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Тимофеева Е.Е. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 9. – С. 61–65.
9. Bartova B., Wiese N., Schryvers D., et al. // Acta Mater. – 2008. – V. 56. – P. 4470–4476.
10. Косицын С.В., Валиуллин А.И., Катаева Н.В., Косицына И.И. // ФММ. – 2006. – Т. 102. – № 4.– С. 418–432.
11. Otsuka K. and Wayman C.M. Shape Memory Materials. – Cambridge University PRESS, 1998. – 284 p.
12. Chen L.Q. and Li D.Y. // Acta Mater. – 1997. – V. 45. – No. 2. – P. 471–479.
13. Чумляков Ю.И., Панченко Е.Ю., Киреева И.В. и др. // ДАН. – 2002. – Т. 385. – № 2. – С. 181–185.
14. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Караман И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2004. – Т. 47. – № 9. – С. 4–20.
15. Canadinc D., Dadda, J., Maier, H. J., et al.// Smart Mater Structure. – 2007. – V. 16. – P. 1006–1015.
16. Hamilton R.F., Sehitoglu H., Efstathiou C., et al. // Acta Mater. – 2006. – V. 54. – P. 587–599.
17. Liu Y. and Yang H. // Mater. Sci. Eng. A. – 1999. – V. A260. – P. 240–245.
18. Karaca H.E., Karaman I., Chumlyakov Y.I., et al. // Scripta Mater. – 2004. – V. 51. – P. 261–266.

*Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск, Россия
**Университет Падерборн, Германия
E-mail: panchenko@mail.tsu.ru

Поступила в редакцию 23.06.12.

Панченко Елена Юрьевна, доцент, к.ф.-м.н.;
Чумляков Юрий Иванович, профессор, д.ф.-м.н.;
Hans Jürgen Maier, Professor;
Канафьева Анна Сергеевна, студент;
Кириллов Владимир Анатольевич, к.ф.-м.н.