

## ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА Fe–Ni–Co–Al–Nb(V) ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ ВРЕМЕНАХ СТАРЕНИЯ

© 2016

*М.Ю. Панченко*, студент

*О.А. Куц*, аспирант

*И.В. Киреева*, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник

*Ю.И. Чумляков*, доктор физико-математических наук, профессор

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск (Россия)*

**Ключевые слова:** термоупругие мартенситные превращения; эффект памяти формы; монокристаллы сплавов на основе железа.

**Аннотация:** На монокристаллах сплавов Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb (Nb) и Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb – 0,05 % В (NbV) (ат. %), ориентированных для растяжения вдоль [001]-направления, исследовано развитие термоупругого мартенситного превращения из ГЦК- $\gamma$  высокотемпературной фазы в ОЦТ- $\alpha'$  мартенсит после старения при 973 К в течение 20 ч. Показано, что бор приводит: к замедлению процессов старения: в NbV-кристаллах частицы  $\gamma'$ -фазы имеют размер 12–14 нм, а в Nb-кристаллах – 18–25 нм; к понижению температуры начала мартенситного превращения  $M_s$ : в NbV-кристаллах  $M_s=108$  К, а в Nb-кристаллах  $M_s=116$  К; к увеличению уровня напряжений при температуре  $M_s$ : в NbV-кристаллах напряжения при температуре  $M_s$  равны 70 МПа, а в Nb-кристаллах – 31 МПа. Уровень напряжений высокотемпературной фазы определяется размером частиц  $\gamma'$ -фазы: в Nb-кристаллах с большим размером частиц  $\gamma'$ -фазы напряжения высокотемпературной фазы оказываются выше, чем в NbV-кристаллах, где частицы  $\gamma'$ -фазы имеют меньший размер. При развитии термоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП под нагрузкой в Nb- и NbV-кристаллах после старения в течение 20 ч при 973 К наблюдается эффект памяти формы величиной 2,6 % и 2,2 % соответственно, а сверхэластичность не обнаружена. Показано, что физическая причина отсутствия сверхэластичности в Nb-кристаллах связана с наличием хрупкой  $\beta$ -фазы, которая приводит к разрушению кристаллов с самого начала развития  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП под нагрузкой, а в NbV-кристаллах – с увеличением механического гистерезиса.

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе железа как конструкционные материалы широко используются в промышленности. В последнее десятилетие большой интерес исследователей направлен на разработку сплавов на основе железа, испытывающих термоупругие мартенситные превращения (МП) с эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ) [1–8]. Низкая стоимость, высокая пластичность, податливость механической обработке и сварке сплавов на основе железа с термоупругими МП открывают перспективы для создания нового класса материалов: «Конструкционные материалы с функциональными свойствами (ЭПФ и СЭ) на основе железа». Хорошо известные сплавы на основе NiTi с ЭПФ не могут быть использованы в больших масштабах из-за высокой стоимости [9; 10], и будущее широкое практическое применение функциональных материалов в промышленности связано со сплавами на основе железа с ЭПФ.

Известно, что сплавы на основе железа имеют атомно-неупорядоченную структуру, и, как правило, в них наблюдаются нетермоупругие МП [11–13]. Установлено [1–8], что за счет старения в сплавах на основе железа FeNiCoTi, FeNiCoAlX (X=Ti, Ta, Nb), при котором выделяются дисперсные частицы упорядоченной  $\gamma'$ -фазы, можно создать условия для наблюдения термоупругих  $\gamma$ - $\alpha'$  ( $\gamma$  – гранецентрированная кубическая решетка,  $\alpha'$  – объемноцентрированная тетрагональная решетка) МП. Выделение дисперсных частиц упорядоченной  $\gamma'$ -фазы повышает уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы, уменьшает величину термического гистерезиса в 10–15 раз, увеличивает тетрагональность  $\alpha'$ -мартенсита по сравнению с закаленным состоянием

и, таким образом, создает условия для развития термоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП с ЭПФ и СЭ, величина которых может варьироваться от 2 до 13,5 % [1–8]. Исследования на монокристаллах сплавов на основе железа, составленных при 973 К в течение 1–10 ч [4; 5], показали, что величина ЭПФ, СЭ и температурного интервала СЭ зависит от времени старения при одной температуре старения. Однако при старении в течение 1–10 ч в монокристаллах сплавов на основе железа функциональные свойства ЭПФ и СЭ лежат в основном в области низких температур  $T < 290$  К [4; 5]. Известно [10], что за счет выделения частиц второй фазы можно не только изменять структуру мартенсита, но и управлять уровнем напряжений исходной высокотемпературной фазы и температурами МП. Поэтому целью настоящей работы является выяснение возможности повышения температур  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП и наблюдения ЭПФ и СЭ в температурном интервале 213–300 К в монокристаллах сплавов Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb (Nb) и Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb – 0,05 % В (NbV) (ат. %) после старения при 973 К в течение 20 ч при деформации растяжением. Для исследования были выбраны монокристаллы, ориентированные вдоль [001]-направления, поскольку кристаллы данной ориентации при растяжении обладают максимальным теоретическим значением деформации решетки  $\epsilon_0[001]=8,7$  % при  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП [1; 14].

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Монокристаллы сплавов Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb (Nb) и Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb – 0,05 % В (NbV) (ат. %) выращивали

методом Бриджмена в среде инертного газа. После роста монокристаллы гомогенизировали при  $T=1550$  К, 12 ч в среде инертного газа с последующей закалкой в воду. Ориентацию кристаллов определяли на дифрактометре ДРОН-3. Образцы для растяжения вдоль  $[001]$ -направления вырезали на электроискровом станке. Старение проводили при  $T=973$  К в течение 20 ч в среде инертного газа с последующей закалкой в воду. ЭПФ измеряли на специально сконструированной установке при охлаждении/нагреве при различном уровне внешних напряжений. Механические свойства кристаллов исследовали на установке Instron 5969 в интервале температур от 77 до 525 К при скорости деформации  $4 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования температурной зависимости электрического сопротивления  $\rho(T)$  Nb- и NbV-кристаллов, состаренных в течение 20 ч при 973 К, показали, что в этих кристаллах после старения наблюдается  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП с температурой начала прямого МП при охлаждении  $M_s$ , равной 108 и 116 К соответственно. Следует отметить, что после старения в течение 20 ч при 973 К в Nb- и NbV-кристаллах получить полную петлю на кривой зависимости  $\rho(T)$  не удастся из-за низких значений температуры конца МП при охлаждении  $M_f$ , и, следовательно,  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП при этих условиях старения оказывается незавершенным. При меньших временах старения  $t < 20$  ч при 973 К в Nb- и NbV-кристаллах на кривой зависимости  $\rho(T)$  при охлаждении/нагреве в свободном состоянии температуру МП при охлаждении  $M_s$  не удалось обнаружить, поскольку она находилась ниже температуры 77 К [4; 5].

Электронно-микроскопические исследования показали, что при старении в течение 20 ч при  $T=973$  К в Nb- и NbV-кристаллах выделяются частицы  $\gamma'$ -фазы (рис. 1). В кристаллах Nb частицы  $\gamma'$ -фазы имеют размер 18–25 нм, а в кристаллах NbV при том же времени старения – 12–14 нм. Следовательно, бор замедляет процессы старения. Ранее замедление процессов старения при легировании монокристаллов Nb бором нами было обнаружено при старении при 973 К в течение 5 и 10 ч [5].

На рис. 2 представлена температурная зависимость критических напряжений  $\sigma_{0,1}$  для Nb- и NbV-монокристаллов с осью растяжения вдоль  $[001]$ -направления

в однофазном состоянии и после старения при 973 К в течение 20 ч в температурном интервале  $T=77$ –523 К.

По кривой 1 рис. 2 видно, что в однофазном состоянии после закалки от 1550 К, 1 ч в Nb- и NbV-кристаллах кривая  $\sigma_{0,1}(T)$  имеет характерную для моно- и поликристаллов ГЦК-сплавов нормальную температурную зависимость – с увеличением температуры испытания  $\sigma_{0,1}$  уменьшаются [15; 16]. Это является качественным подтверждением, что  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП под нагрузкой в однофазных Nb- и NbV-кристаллах в температурном интервале  $T=77$ –550 К не развивается при напряжениях вблизи предела текучести. Это согласуется с экспериментальными данными при исследовании температурной зависимости  $\rho(T)$ , на которой в однофазных Nb- и NbV-кристаллах изменений на зависимости  $\rho(T)$ , связанных с МП, не обнаружено при охлаждении до 77 К и при нагреве до 400 К в свободном состоянии. В однофазных NbV-кристаллах после закалки  $\sigma_{0,1}$  при легировании бором до 0,05 ат. % во всем исследуемом температурном интервале оказываются равными  $\sigma_{0,1}$  в кристаллах Nb (рис. 2, кривая 1). Следовательно, малые концентрации бора 0,05 ат. % не приводят к твердорастворному упрочнению, которое обычно имеет место при твердорастворном упрочнении в ГЦК моно- и поликристаллах при концентрациях атомов внедрения более 0,4 ат. % [16]. При старении в течение 20 ч при 973 К температурная зависимость  $\sigma_{0,1}(T)$  изменяется и имеет вид, характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой [9; 10]. Минимальные напряжения  $\sigma_{0,1}$  на зависимости  $\sigma_{0,1}(T)$  наблюдаются при  $T=M_s$ , которая совпадает с  $M_s$ , определенной по кривой  $\rho(T)$ , а максимальные  $\sigma_{0,1}$  на зависимости  $\sigma_{0,1}(T)$  соответствуют температуре  $M_d$ , при которой напряжения для начала МП под нагрузкой равны напряжениям для пластического течения высокотемпературной фазы.

На зависимости  $\sigma_{0,1}(T)$  наблюдаются две стадии. На первой стадии в температурном интервале  $M_s < T < M_d$  с увеличением температуры испытания наблюдается линейный рост напряжений  $\sigma_{0,1}$ , который описывается соотношением Клапейрона – Клаузиуса [9]:

$$\frac{d\sigma_{0,1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon_0}$$

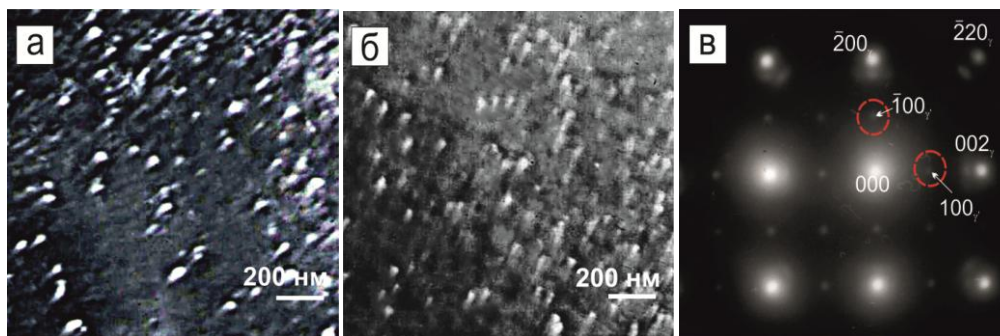
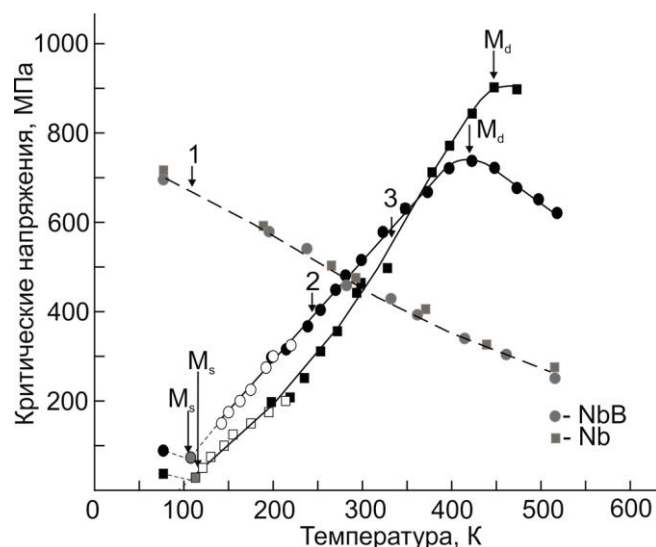


Рис. 1. Электронно-микроскопическое наблюдение частиц  $\gamma'$ -фазы в  $[001]$ -монокристаллах сплавов Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb (а) и Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb – 0,05 % В (ат. %) (б) после старения при  $T=973$  К, 20 ч; в – микродифракционная картина к (а) и (б)



**Рис. 2.** Температурная зависимость критических напряжений  $\sigma_{0,1}$  при деформации растяжением для [001]-монокристаллов сплавов Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb (кривые 1, 3) и Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb – 0,05 % V (ат. %) (кривые 1, 2) в однофазном состоянии (кривая 1) и после старения при 973 К, 20 ч (кривые 2 и 3) (незалитые кружочки и квадратики показывают данные, полученные в эксперименте по исследованию ЭПФ под нагрузкой)

где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  – соответственно изменение энтальпии и энтропии при  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП;  $\varepsilon_0$  – деформация превращения, которая зависит от ориентации кристалла;  $T_0$  – температура химического равновесия  $\gamma$ - и  $\alpha'$ -фаз. При  $T > M_d$  наблюдается вторая стадия, связанная с пластической деформацией высокотемпературной фазы. На второй стадии при  $T > M_d$   $\sigma_{0,1}$  уменьшаются с ростом температуры испытания, и наблюдается нормальная температурная зависимость  $\sigma_{0,1}(T)$ , характерная для ГЦК кристаллов при деформации скольжением [16].

На рис. 3 представлены результаты исследования ЭПФ при охлаждении/нагреве под постоянной растягивающей нагрузкой  $\sigma_{внеш} = 200$  МПа, а на рис. 4 – зависимость величины термического гистерезиса и величины деформации превращения от уровня внешних приложенных напряжений  $\sigma_{внеш} = 50$ –300 МПа в интервале температур испытания от 77 до 350 К. Из рис. 3 и 4 видно, что максимальная величина деформации превращения под нагрузкой  $\varepsilon_{ЭПФ}$  в Nb- и NbV-кристаллах, которая достигается при  $\sigma_{внеш} = 300$  МПа, равна 2,6 и 2,2 % соответственно. Величина термического гистерезиса под нагрузкой  $\Delta T^{\sigma}$  в NbV-кристаллах равна 100 К, а в Nb-кристаллах  $\Delta T^{\sigma} = 87$  К и при увеличении  $\sigma_{внеш}$  не изменяется (рис. 4, кривые 3 и 4). СЭ в Nb- и NbV-кристаллах в температурном интервале  $T = 150$ –350 К не обнаружена.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

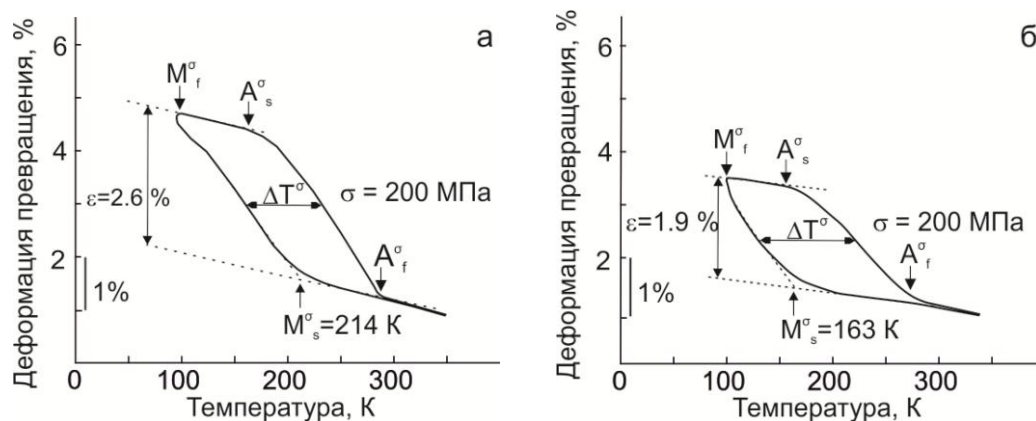
Анализ представленных на рис. 2 данных показывает, что в NbV-кристаллах зависимость  $\sigma_{0,1}(T)$  при одном режиме старения (старение при 973 К, 20 ч) параллельно смещена в область более низких температур, и при  $T = M_s$  критические напряжения  $\sigma_{0,1}$  оказываются в 2 раза выше, чем в Nb-кристаллах. Следовательно, легирование бором приводит к понижению температуры  $M_s$ , что согласуется с данными исследования температурной

зависимости  $\rho(T)$  и повышает сопротивление для движения межфазных и двойниковых границ  $\alpha'$ -мартенсита. В температурном интервале  $M_s < T < 330$  К величина  $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$  в Nb- и NbV-кристаллах оказывается близкой и равна 2,45 и 2,27 МПа/К соответственно. На рис. 2 в температурном интервале  $T = 115$ –220 К представлены данные, полученные при изучении ЭПФ под нагрузкой (незалитые квадратики и кружочки). Эти данные хорошо ложатся на кривую  $\sigma_{0,1}(T)$  и показывают, что с увеличением уровня внешних напряжений происходит рост температуры  $M_s^{\sigma}$  под нагрузкой, и величина  $\alpha = d\sigma/dM_s^{\sigma}$  для соответствующих кристаллов оказывается равной величине  $\alpha$ , полученной при исследовании температурной зависимости  $\sigma_{0,1}(T)$  в температурном интервале  $T = 100$ –330 К. Качественно аналогичные результаты в Nb- и NbV-кристаллах были получены при старении в течение 5 и 10 ч при 973 К [5].

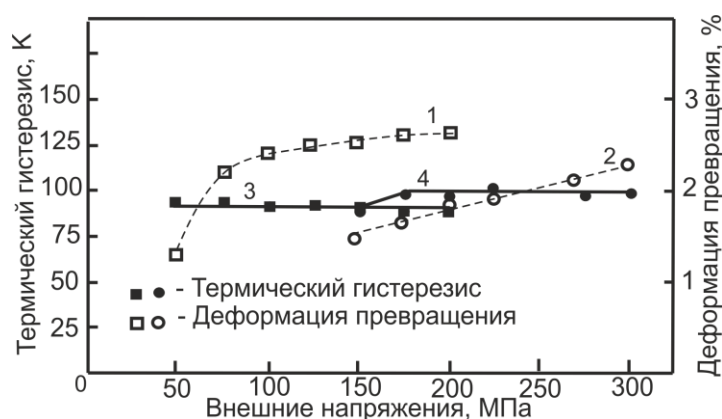
При старении в течение 20 ч при 973 К в Nb-кристаллах напряжения высокотемпературной фазы при  $T = M_d$  выше на 180 МПа, чем в NbV-кристаллах (рис. 2). Известно [17; 18], что упрочнение при выделении когерентных частиц второй фазы определяется ее размером и объемной долей, согласно соотношению (1):

$$\sigma_{cr} = 3 \cdot G \cdot E^{3/2} \cdot (f \cdot r/b)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $G$  – модуль сдвига высокотемпературной фазы;  $E = \Delta a/a$  – параметр несоответствия решеток высокотемпературной фазы и частицы ( $\Delta a = a_m - a_c$ );  $f$  – объемная доля частиц;  $r$  – радиус частицы;  $b$  – модуль вектора Бюргерса скользящей дислокации. Из соотношения (1) следует, что чем больше  $f$  и  $r$ , тем больше упрочнение от частиц. Электронно-микроскопические исследования структуры Nb- и NbV-кристаллов после старения в течение 20 ч при 973 К показывают, что при близкой объемной доле



**Рис. 3.** Деформация превращения под действием растягивающих напряжений в [001]-монокристаллах сплавов Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb (а) и Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb – 0,05 % В (б), состаренных при 973 К, 20 ч



**Рис. 4.** Зависимость величины деформации превращения (кривые 1 и 2) и величины термического гистерезиса (кривые 3 и 4) от уровня внешних приложенных напряжений в [001]-монокристаллах сплавов Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb (кривые 1, 3) и Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb – 0,05 % В (кривые 2, 4), состаренных при 973 К, 20 ч

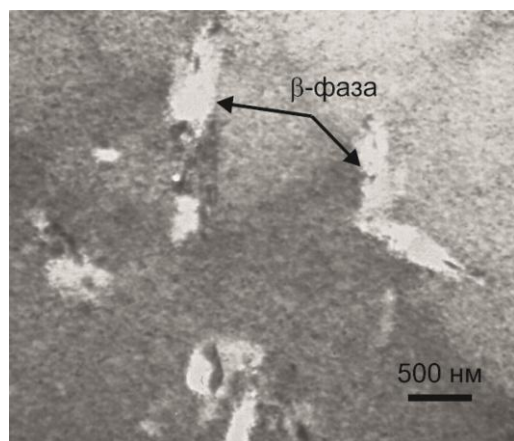
частиц  $\gamma'$ -фазы в этих кристаллах 15–20 % их размер в Nb-кристаллах оказывается больше, чем в кристаллах NbV (рис. 1). И это различие в размере частиц  $\gamma'$ -фазы при одном старении при 973 К, 20 ч приводит к большому повышению прочностных свойств высокотемпературной фазы в Nb-кристаллах по сравнению с NbV-кристаллами.

При исследовании ЭПФ под нагрузкой в Nb- и NbV-кристаллах, во-первых, максимальная величина  $\varepsilon_{ЭПФ}$  не оказалась равной теоретическому значению деформации решетки  $\varepsilon_0=8,7\%$  для кристаллов [001]-ориентации при  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП [1; 14]. Это связано с разрушением кристаллов раньше достижения теоретического значения  $\varepsilon_0$ . Во-вторых, для появления ЭПФ под нагрузкой минимальные  $\sigma_{внеш}$  в Nb-кристаллах оказываются в 3 раза меньше, чем в NbV-кристаллах, – 50 и 150 МПа соответственно (рис. 4). При одинаковом уровне  $\sigma_{внеш}=200$  МПа величина  $\varepsilon_{ЭПФ}$  в NbV-кристаллах оказывается меньше, чем в Nb-кристаллах (рис. 4, кривые 1 и 2). Следовательно, бор повышает сопротивление для движения межфазных и двойниковых границ  $\alpha'$ -мартенсита, и для проявления ЭПФ под нагрузкой величиной, равной  $\varepsilon_{ЭПФ}$ , в Nb-кристаллах при легировании бором необходим больший уровень внешних напряжений  $\sigma_{внеш}$ . Это

согласуется с уменьшением температуры  $M_s$  при охлаждении в свободном состоянии и с ростом напряжений при  $T=M_s$  в кристаллах при легировании бором при одинаковом режиме старения (рис. 2, кривые 2 и 3). В-третьих, величина термического гистерезиса под нагрузкой  $\Delta T^\sigma$  в NbV-кристаллах на 13 К превышает величину  $\Delta T^\sigma$  в Nb-кристаллах, что также свидетельствует об увеличении бором сопротивления движению межвариантных и двойниковых границ  $\alpha'$ -мартенсита по сравнению с кристаллами без бора.

При исследовании сверхэластичного поведения в Nb- и NbV-кристаллах при деформации растяжением в температурном интервале  $T=150-350$  К СЭ не наблюдается. Nb-кристаллы разрушаются при деформации  $\varepsilon>0,5\%$ . Электронно-микроскопические исследования структуры разрушенных кристаллов показали, что при старении в течение 20 ч при 973 К в Nb-кристаллах одновременно с частицами  $\gamma'$ -фазы происходит выделение частиц  $\beta$ -фазы с упорядоченной по типу В2-структурой (рис. 5). Ранее в [5] нами было показано, что частицы  $\beta$ -фазы одновременно с частицами  $\gamma'$ -фазы в Nb-кристаллах выделяются при старении 10 ч при 973 К. При меньших временах старения при 973 К частицы  $\beta$ -фазы с использованием метода электронной просвечивающей

микроскопии и рентгеновского фазового анализа в Nb-кристаллах не обнаружены. При старении в течение 20 ч при 973 К частицы  $\beta$ -фазы становятся больше в размерах, чем при старении в течение 10 ч при 973 К. При старении в течение 10 ч при 973 К частицы  $\beta$ -фазы имеют толщину  $d=60-80$  нм и длину  $l=340-500$  нм, а при старении в течение 20 ч при 973 К – толщину  $d=200-350$  нм и длину  $l=700-900$  нм. С ростом размера частиц  $\beta$ -фазы растет граница раздела «матрица-частица», на которой под действием внешней нагрузки легко зарождается хрупкая трещина [19]. В результате в Nb-кристаллах пластичность резко уменьшается, и они разрушаются при  $\varepsilon > 0,5\%$ , что делает невозможным исследовать СЭ при растяжении в этих кристаллах после старения при 973 К, 20 ч, как и в поликристаллах данного состава без бора [1].



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическое наблюдение частиц  $\beta$ -фазы в [001]-монокристаллах сплавов Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb после старения в течение 20 ч при 973 К

В NbV-кристаллах при старении при 973 К, 20 ч методом электронной просвечивающей микроскопии и рентгеновского фазового анализа частицы  $\beta$ -фазы не обнаружены. Следовательно, бор в монокристаллах, так же как и в поликристаллах, подавляет образование частиц хрупкой  $\beta$ -фазы [1; 6]. При старении в течение 20 ч при 973 К пластичность в NbV-кристаллах в температурном интервале  $T=150-350$  К равна 2,5–4 %. Однако СЭ при снятии нагрузки не наблюдается. Физическая причина отсутствия совершенной петли СЭ в NbV-кристаллах обусловлена большой величиной механического гистерезиса  $\Delta\sigma$ , который при соответствующей температуре испытания оказывается больше  $\sigma_{0,1}$  для развития  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП нагрузкой. Для появления совершенной петли СЭ необходимо выполнение условия, при котором  $\sigma_{0,1}$  для развития МП нагрузкой должно быть больше величины  $\Delta\sigma$  [20], как это имеет место для сплавов на основе TiNi, CoNiGa, CoNiAl с термоупругими B2-B19', B2-R-B19', B2-L1<sub>0</sub> МП [21].

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально на монокристаллах сплавов Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb и Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb – 0,05 % В (ат. %), ори-

ентированных вдоль [001]-направления при деформации растяжением установлено, что старение в течение 20 ч при 973 К приводит к развитию термоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП под нагрузкой с ЭПФ, максимальная величина которого составляет 2,6 и 2,2 % соответственно.

2. Установлено, что температурная зависимость напряжений для начала  $\gamma$ - $\alpha'$ -мартенситного превращения под нагрузкой при деформации растяжением в [001]-монокристаллах, состаренных в течение 20 ч при 973 К, описывается соотношением Клапейрона – Клаузиуса. Показано, что легирование бором сопровождается сдвигом  $\sigma_{0,1}(T)$  в область низких температур испытания, что связано с понижением температуры  $M_s$  при легировании бором. При этом величина  $\alpha = d\sigma_{0,1}(T)/dT$  в кристаллах с бором и без бора оказывается близкой и равна соответственно 2,27 и 2,45 МПа/К.

3. Показано, что СЭ при старении при 973 К, 20 ч в [001]-кристаллах сплавов Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb и Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb – 0,05 % В не наблюдается. Физическая причина ее отсутствия в [001]-кристаллах сплава Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb связана с разрушением кристаллов с самого начала развития  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП под нагрузкой из-за наличия хрупкой  $\beta$ -фазы, а в [001]-кристаллах сплава Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11,5 % Al – 2,5 % Nb – 0,05 % В – с увеличением механического гистерезиса.

4. Установлено, что легирование бором приводит к повышению сопротивления для движения межфазных и двойниковых границ  $\alpha'$ -мартенсита, и обусловлено это повышением уровня напряжений при температуре  $M_s$  и увеличением термического гистерезиса в кристаллах с бором по сравнению с кристаллами без бора.

5. Показано, что уровень напряжений высокотемпературной фазы определяется размером частиц  $\gamma'$ -фазы: в кристаллах без бора с большим размером частиц  $\gamma'$ -фазы  $d=18-25$  нм напряжения высокотемпературной фазы оказываются выше, чем в кристаллах с бором, где частицы  $\gamma'$ -фазы имеют меньший размер  $d=12-14$  нм. Различие в размерах частиц  $\gamma'$ -фазы при одном режиме старения в кристаллах с бором и без бора связано с замедлением процессов старения при легировании бором.

*Работа выполнена за счет средств РНФ, грант № 14-29-00012.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelasticity // Science. 2010. Vol. 327. № 3. P. 1488–1490.
2. Кокорин В.В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах. Киев: Наукова Думка, 1987. 168 с.
3. Кокорин В.В., Гунько Л.П. Тетрагональность решетки мартенсита и параметры  $\gamma$ - $\alpha'$  превращения в сплавах FeNiCoTi // Металлофизика и новейшие технологии. 1995. Т. 17. № 11. С. 30–35.
4. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Куц О.А., Куксагузен Д.А. Термоупругие мартенситные превращения и сверхэластичность в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 10. С. 28–35.
5. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Куц О.А., Панченко М.Ю., Каракэ Э., Майер Г. Эффект памяти формы

- и сверхэластичность в [001]-монокристаллах ферромагнитного сплава FeNiCoAlNb(B) // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 7. С. 16–23.
- Omori T., Abe S., Tanaka Y., Lee D.Y., Ishida K., Kainuma R. Thermoelastic martensitic transformation and superelasticity in Fe-Ni-Co-Al-Nb-B polycrystalline alloy // Scripta Materialia. 2013. Vol. 69. № 11-12. P. 812–815.
  - Lee D., Omori T., Kainuma R. Ductility enhancement and superelasticity in Fe-Ni-Co-Al-Ti-B polycrystalline alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 617. P. 120–123.
  - Geng Y., Lee D., Xu X., Nagasako M., Jin M., Jin X. Coherency of ordered  $\gamma'$  precipitates and thermoelastic martensitic transformation on FeNiCoAlTaB alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 628. P. 287–292.
  - Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. UK: Cambridge University Press, 1998. 284 p.
  - Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys // Progress in Materials Science. 2005. Vol. 50. № 5. P. 511–678.
  - Martensite: a tribute to Morris Cohen / eds. by G.B. Olson, W.S. Owen. Ohio: ASM International, 1992. 331 p.
  - Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Этин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
  - Tanaka Y., Kainuma R., Omori T., Ishida K. Alloy design for Fe-Ni-Co-Al based superelastic alloys // Materials Today: Proceedings. 2015. Vol. 2S. P. S485–S492.
  - Sehitoglu H., Zhang X.Y., Kotil T., Canadinc D., Chumlyakov Y., Maier H.J. Shape memory behavior of FeNiCoTi single and polycrystals // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2002. Vol. 33. № 12. P. 3661–3672.
  - Бернер Р., Кронмюллер Г. Пластическая деформация монокристаллов. М.: Мир, 1969. 272 с.
  - Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Коротаев А.Д., Литвинова Е.И., Зуев Ю.Л. Механизмы пластической деформации, упрочнения и разрушения монокристаллов аустенитных нержавеющей сталей с азотом // Известия вузов. Физика. 1996. № 3. С. 5–32.
  - Nembach E. Particle strengthening of metals and alloys. USA: John Wiley & Sons, 1997. 285 p.
  - Ashby M.F. Deformation of plastically non-homogeneous materials // Phil Mag. 1970. Vol. 21. № 170. P. 399–424.
  - Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
  - Liu Y., Galvin S.P. Criteria for pseudoelasticity in near-equiatomic NiTi shape memory alloys // Acta Materialia. 1997. Vol. 45. № 11. P. 4431–4439.
  - Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Y., Timofeeva E.E., Kretinina I.V., Kuts O.A. Physics of thermoelastic martensitic transformation in high-strength single crystals // Materials science foundations. 2015. Vol. 81-82. P. 107–173.
  - Kokorin V.V. Martensitnye prevrashcheniya v neodnorodnykh tverdykh rastvorakh [Martensite transformations in nonhomogeneous solid solutions]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1987. 168 p.
  - Kokorin V.V., Grun'ko L.P. Tetragonality of martensite phase and parameters of  $\gamma$ - $\alpha'$  transformation in FeNiCoTi alloys. Metallofizika i noveishie tekhnologii, 1995, vol. 17, no. 11, pp. 30–35.
  - Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Kuts O.A., Kuksgauzen D.A. Thermoelastic martensitic transformations and superelasticity in the [001]-oriented FeNiCoAlNb single crystals. Russian Physics Journal, 2014, vol. 57, no. 10, pp. 28–35.
  - Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Kuts O.A., Panchenko M.Y., Karaka E., Maier H.J. Shape memory effect and superelasticity in [001] single crystals of Fe-Ni-Co-Al-Nb(B) ferromagnetic alloy. Russian Physics Journal, 2015, vol. 58, no. 7, pp. 889–897.
  - Omori T., Abe S., Tanaka Y., Lee D.Y., Ishida K., Kainuma R. Thermoelastic martensitic transformation and superelasticity in Fe-Ni-Co-Al-Nb-B polycrystalline alloy. Scripta Materialia, 2013, vol. 69, no. 11-12, pp. 812–815.
  - Lee D., Omori T., Kainuma R. Ductility enhancement and superelasticity in Fe-Ni-Co-Al-Ti-B polycrystalline alloy. Journal of Alloys and Compounds, 2014, vol. 617, pp. 120–123.
  - Geng Y., Lee D., Xu X., Nagasako M., Jin M., Jin X. Coherency of ordered  $\gamma'$  precipitates and thermoelastic martensitic transformation on FeNiCoAlTaB alloys. Journal of Alloys and Compounds, 2015, vol. 628, pp. 287–292.
  - Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. UK, Cambridge University Press, 1998. 284 p.
  - Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. Progress in Materials Science, 2005, vol. 50, no. 5, pp. 511–678.
  - Olson G.B., Owen W.S., eds. Martensite: a tribute to Morris Cohen. Ohio, ASM International, 1992. 331 p.
  - Kurdyumov G.V., Utevsky L.M., Entin R.I. Prevrashcheniya v zheleze i stali [Transformations in ferrum and steel]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 238 p.
  - Tanaka Y., Kainuma R., Omori T., Ishida K. Alloy design for Fe-Ni-Co-Al based superelastic alloys. Materials Today: Proceedings, 2015, vol. 2S, pp. S485–S492.
  - Sehitoglu H., Zhang X.Y., Kotil T., Canadinc D., Chumlyakov Y., Maier H.J. Shape memory behavior of FeNiCoTi single and polycrystals. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2002, vol. 33, no. 12, pp. 3661–3672.
  - Berner R., Kronmuller G. Plasticheskaya deformatsiya monokristallov [Plastic deformation of single-crystals]. Moscow, Mir Publ., 1969. 272 p.
  - Chumlyakov Yu.I., Kireeva I.V., Korotaev A.D., Litvinova E.I., Zuev Yu.L. Mechanisms of plastic deformation, hardening, and fracture in single crystals of nitrogen-containing austenitic stainless steels. Russian Physics Journal, 1996, vol. 39, no. 3, pp. 189–210.
  - Nembach E. Particle strengthening of metals and alloys. USA, John Wiley & Sons, 1997. 285 p.
  - Ashby M.F. Deformation of plastically non-homogeneous materials. Phil Mag, 1970, vol. 21, no. 170, pp. 399–424.

## REFERENCES

- Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelasticity. Science, 2010, vol. 327, no. 3, pp. 1488–1490.

19. Vladimirov V.I. *Fizicheskaya priroda razrusheniya metallov* [Physical nature of metals destruction]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984. 280 p.
20. Liu Y., Galvin S.P. Criteria for pseudoelasticity in near-equiatomic NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*, 1997, vol. 45, no. 11, pp. 4431–4439.
21. Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Y., Timofeeva E.E., Kretinina I.V., Kuts O.A. Physics of thermoelastic martensitic transformation in high-strength single crystals. *Materials science foundations*, 2015, vol. 81-82, pp. 107–173.

**THERMOELASTIC MARTENSITE TRANSFORMATIONS IN SINGLE-CRYSTALS OF Fe–Ni–Co–Al–Nb(B) FERRUM-BASED ALLOYS AT THE LONG TIME OF AGENING**

© 2016

*M.Yu. Panchenko*, student

*O.A. Kuts*, postgraduate student

*I.V. Kireeva*, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), chief researcher

*Yu.I. Chumlyakov*, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor

*National Research Tomsk State University, Tomsk (Russia)*

**Keywords:** thermoelastic martensite transformations; shape memory effect; single-crystals of ferrum-based alloys.

**Abstract:** The authors studied the development of thermoelastic martensite transformation from FCC- $\gamma$  of high-temperature phase to BCT- $\alpha'$  martensite after the aging at 973 K during 20 hours on the single-crystals of Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11.5 % Al – 2.5 % Nb (Nb) and Fe – 28 % Ni – 17 % Co – 11.5 % Al – 2.5 % Nb – 0.05 % B (NbB) (at. %) alloys oriented for the tension along [001]-direction. It is shown that boron causes: the retardation of the aging processes: in NbB-crystals, the particles of  $\gamma'$ -phase have the size of 12–14 nm and in Nb-crystals – 18–25 nm; the decrease of  $M_s$  onset temperature of the martensite transformation:  $M_s=108$  K in NbB-crystals and  $M_s=116$  K in Nb-crystals; the increase of the stress level at the temperature  $M_s$ : at  $M_s$  temperature, the stresses are equal to 70 MPa in NbB-crystals and 31 MPa in Nb-crystals. The level of stresses of high-temperature phase is determined by the size of  $\gamma'$ -phase particles: in Nb-crystals with bigger size of  $\gamma'$ -phase particles, the high-temperature stresses are higher than in NbB-crystals where  $\gamma'$ -phase particles have the smaller size.

When developing thermoelastic  $\gamma$ – $\alpha'$  martensite transformation under the load, in Nb- and NbB-crystals after the aging during twenty hours at 973 K, the shape memory effect of 2.6 % and 2.2 % respectively was observed, and the superelasticity was not observed. It is shown that the physical reason for the superelasticity absence in Nb-crystals is caused by the brittle  $\beta$ -phase that results into the crystals destruction at the beginning of  $\gamma$ – $\alpha'$ -MT under the load and in NbB-crystals – by the increase of mechanical hysteresis.