

Сведения о ходе выполнения проекта
**«Механизмы фазовых и структурных превращений в высокопрочных
кристаллах сплавов на основе железа и никелида титана с обычным и
магнитным эффектом памяти формы»,**
поддержанного Российским научным фондом
Соглашение № 14-29-00012

Руководитель д-р физ.-мат наук Чумляков Юрий Иванович

2014 год

Впервые разработана методика и выращены монокристаллы новых сплавов на основе железа Fe-27ат.%Ni-17ат.%Co-11.5ат.%Al-2.5ат.%Z (Z=V, W, Mo, Ta+Ti, Ta+Nb+Ti, Nb+V, Ti+Nb+V) и сплавов на основе никелида титана Ni-36.5ат.%Ti-12.5ат.%Hf, Ni-29.7ат.%Ti-20ат.%Hf-5ат.%Pd.

В проекте разработаны монокристаллы новых сплавов на основе железа Fe-27ат.%Ni-17ат.%Co-11.5ат.%Al-2.5ат.%X (X= Ta+Ti, Ta+Nb+Ti, Nb+V, Ti+Nb+V), которые испытывают под нагрузкой обратимые термоупругие мартенситные превращения из высокотемпературной ГЦК-фазы (аустенит) в ОЦТ-мартенсит. Необходимые условия для термоупругой кинетики мартенситных превращений и связанных с ними эффектов памяти формы и сверхэластичности достигаются за счет выделения атомноупорядоченных по типу L12 дисперсных частиц размером от 2 нм до 15 нм при старении при T=973K в течение времени старения 0.5-15 часов.

На монокристаллах этих сплавов с осью растяжения вдоль [001] направления в высокотемпературной фазе исследовано влияние размера, химического состава частиц, характера сопряжения решеток частиц с высокотемпературной фазой и мартенситом на температуры мартенситных превращений, термический и механический гистерезис, величину эффекта памяти формы и сверхэластичности. Показано, что с увеличением размера частиц во всех исследованных в проекте кристаллах на основе железа происходит уменьшение термического и механического гистерезиса и увеличение температур начала Ms и конца Mf прямого перехода и начала As и конца Af обратного перехода. В кристаллах с малым размером частиц d=2-3 нм обнаружено явление стабилизации мартенсита напряжений, которое проявляется в высоком уровне внешних приложенных напряжений $\sigma=400-600$ МПа, необходимых для начала превращения при охлаждении/нагреве под нагрузкой, аномально высоких значениях термического гистерезиса $\Delta T= Af- Ms=200-300K$, что затрудняет исследования эффекта памяти формы под нагрузкой. Однако в экспериментах по изучению сверхэластичности при T=77 K петли сверхэластичности характеризуются полной обратимостью заданной деформации.

При размере частиц d=5-15 нм явление стабилизации мартенсита напряжений не обнаружено, происходит сильное уменьшение величины термического гистерезиса до 80-100K, наблюдаются эффект памяти формы под нагрузкой и сверхэластичность.

Впервые показано, что величина обратимой деформации в кристаллах [001] с частицами размером 2-3 нм может превышать теоретический ресурс деформации решетки при ГЦК-ОЦТ превращении, равный 8.7%, и составлять 10-12%.

В кристаллах с размером частиц $d=5-15$ нм величина обратимой деформации оказывается близкой к теоретической оценке и равна 6-8%.

Впервые показано, что легирование атомами внедрения бором до 0.05 ат.% сплавов на основе железа FeNiCoAlNbB приводит к понижению температур мартенситных переходов, увеличению значений термического и механического гистерезиса. Предполагается, что рост диссипации энергии при ГЦК-ОЦТ обратимых переходах связан с изменением атомного распределения атомов бора от равномерного в высокотемпературной фазе к упорядоченному в мартенсите, подобно ранее установленному В.Г. Курдюмовым для необратимых ГЦК-ОЦТ переходов в сталях с углеродом.

Установлено влияние природы пятого элемента в сплавах FeNiCoAlX ($X=Ta+Ti$, $Ta+Nb+Ti$, $Nb+B$, $Ti+Nb+B$) на прочностные и функциональные свойства кристаллов, ориентированных вдоль [001] направления в высокотемпературной фазе и состаренных при 973К, 3 часа для получения дисперсных частиц размером $d=5-7$ нм. Показано, что одновременное легирование тремя элементами $Ta+Nb+Ti$, которые различаются коэффициентом диффузии D : $DTi > DNb > DTa$ при старении 973К, 3 часа приводит к выделению частиц сложной структуры, которую можно описывать как “core-shell” структура. Ядро (core) будет состоять из легко подвижного титана, затем образуется промежуточная оболочка (shell) из богатого Nb состава и, наконец, внешняя оболочка из богатого Ta состава. Такие кристаллы, в которых пятый элемент заменен на комбинацию трех элементов $Ta+Nb+Ti$, обладают наиболее высокими прочностными свойствами по сравнению с Ti и Nb и не уступают кристаллам с Ta . Мартенситные превращения под нагрузкой в сплавах с $Ta+Nb+Ti$ характеризуются наименьшими значениями термического и механического гистерезиса, высоким отношением упругой энергии $\Delta G_{упр}$ к рассеянной $\Delta G_{дис}$ по сравнению с кристаллами FeNiCoAlX ($X=Ta, Nb, Ti$). Это открывает путь к созданию новых сплавов, содержащих меньшее количество тяжелого элемента Ta, но не уступающих им по прочности и функциональным свойствам.

Предложены механизмы развития ГЦК-ОЦТ обратимых термоупругих мартенситных переходов в структурно-неоднородных кристаллах, в которых матрица испытывает мартенситный переход, а частица нет. При сохранении когерентного сопряжения решеток частицы с высокотемпературной фазой и мартенситом и размере частиц d меньшим, чем толщина двойников t , достигаются условия, при которых в процессе ГЦК-ОЦТ мартенситного превращения происходит накопление упругой энергии $\Delta G_{упр}$ при минимальных значениях рассеянной энергии $\Delta G_{дис}$. Рост дисперсных частиц $d > 15-20$ нм приводит к потере когерентности, росту $\Delta G_{дис}$ и уменьшению $\Delta G_{упр}$.

В кристаллах TiNiHf, TiNiHfPd при охлаждении/нагреве в свободном состоянии и под нагрузкой термоупругие мартенситные превращения наблюдаются из высокотемпературной B2-фазы в моноклинный B19'-мартенсит во всех исследованных структурных состояниях: в исходном состоянии после роста, после гомогенизации и старения.

Экспериментально показано, что монокристаллы новых тройных и четверных сплавов никелида титана Ni₅₁Ti_{36,5}Hf_{12,5} и Ni_{45,3}Ti_{29,7}Hf₂₀Pd₅ (ат.%) в исходном состоянии содержат большую объемную долю до 30 % частиц H-фазы, выделяющихся за счет медленного охлаждения в конце технологического цикла

получения монокристаллов. Выделяется 6 кристаллографических вариантов частиц длиной до 150 нм с плоскостью габитуса, параллельной (001)B2. Неравноосная форма частиц позволит управлять числом вариантов частиц и, следовательно, создать высокопрочные материалы с ориентированными внутренними полями напряжений за счет старения под действием внешней нагрузки.

В монокристаллах сплавов Ni₅₁Ti_{36,5}Hf_{12,5} и Ni_{45,3}Ti_{29,7}Hf₂₀Pd₅ обратимые B2-B19' мартенситные превращения под нагрузкой наблюдаются в высокопрочном состоянии при напряжениях больше 1 ГПа и температурах испытания до 473 К с полной обратимостью заданной общей деформации в цикле «нагрузка-разгрузка» до 8 %.

Экспериментально установлено, что за счет легирования Pd и выбора режима старения монокристаллов возможно управлять осевыми критическими напряжениями образования мартенсита под нагрузкой, их зависимостью от температуры, температурным интервалом развития мартенситных превращений под нагрузкой и получить высокопрочные монокристаллы с высокотемпературной сверхэластичностью в широком интервале температур.