

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 669.539.371:548.55

DOI: 10.17223/00213411/65/12/87

**ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ
В [001]-МОНОКРИСТАЛЛАХ $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА ПРИ СЖАТИИ***

Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, З.В. Победенная, А.В. Выродова,
В.А. Кириллов, И.В. Куксгаузен, Д.А. Куксгаузен

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

Впервые исследованы эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичность (СЭ) в [001]-монокристаллах высокоэнтропийного сплава (ВЭС) $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ при деформации сжатием. СЭ обнаружена в широком температурном интервале от $M_s = 404$ до 530 К. Максимальные значения СЭ равны 4.4%, а ЭПФ 3%. Полученные монокристаллы ВЭС $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ являются высокопрочными с высокотемпературными ЭПФ и СЭ.

Ключевые слова: [001]-монокристаллы, высокоэнтропийный сплав $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$, высокотемпературная сверхэластичность, эффект памяти формы, сжатие.

Введение

Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) привлекают внимание исследователей благодаря их способности обратимо изменять свои размеры при изменении температуры и при приложении внешних напряжений, которые связаны с развитием термоупругих мартенситных превращений (МП). Сплавы с ЭПФ и сверхэластичностью (СЭ) находят широкое применение в медицине, авиационной, космонавтике, нефтяной и газовой промышленности. В отличие от сплавов на медной и железной основе с ЭПФ, сплавы на основе TiNi имеют наиболее хорошее сочетание коррозионных, пластических и функциональных свойств [1, 2]. Однако низкие значения температуры M_s для начала МП (ниже 373 К) в сплавах TiNi ограничивают их использование в приложениях, требующих развития ЭПФ и СЭ при температурах выше 373 К.

Недавно Фирстовым и др. был предложен новый высокоэнтропийный интерметаллид $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$, который испытывает термоупругое $B2-B19'$ МП, характеризуется высокой температурой M_s и имеет ЭПФ до 1.63% в исходном состоянии после плавки, без гомогенизирующих термических обработок [3–5]. После гомогенизации ЭПФ при растяжении составил 4.8%. Интересно, что достижение высоких прочностных свойств $B2$ -фазы, когда $\sigma_{cr}(B2) = 1100\text{--}1250$ МПа, переводит эти высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) с высокотемпературными ЭПФ и СЭ в класс высокопрочных сплавов, в которых $\sigma_{cr}(B2) \geq G(B2)/100$ ($G(B2)$ – модуль сдвига $B2$ -фазы). Высокие прочностные свойства $B2$ -фазы и замедление диффузии в ВЭС $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ способствуют развитию высокотемпературной СЭ при $T \geq 373\text{--}458$ К [6–11].

Ранее проведенные эксперименты на монокристаллах TiNi, TiNiCu, TiNiHf(Pd) установили сильную ориентационную зависимость напряжений начала МП и деформации превращения при $B2-B19'$ и $B2-B19$ МП при растяжении и сжатии, обнаружили влияние процессов двойникования кристаллов $B19'$ -мартенсита на величину деформации превращения, термический и механический гистерезис. Эти фундаментальные исследования позволили продвинуться в понимании роли высокого уровня внешних напряжений в развитии термоупругих МП [12–16]. Было показано, что сочетание высокого уровня прочностных свойств $B2$ -фазы с подавлением процессов раздвойникования в [001]-кристаллах способствует развитию СЭ в большом температурном интервале при $T > 373$ К [12–16]. В настоящей работе ставилась задача на монокристаллах ВЭС $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ исследовать ЭПФ и СЭ при сжатии вдоль [001]-направления. Предполагалось, что значительное твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного интерметаллида $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ будет способствовать в этих монокристаллах развитию высокотемпературной СЭ при высоких напряжениях для начала $B2-B19'$ МП.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-19-00017.

1. Материалы и методы исследования

Заготовки сплава номинального состава $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ (ат.%) получали семикратным переплавом в электродуговой печи ARC-200 в атмосфере гелия из чистых элементов. Монокристаллы выращивали методом Бриджмена в графитовых тиглях. Ориентацию кристаллов определяли с использованием дифрактометра ДРОН-3М. Образцы для сжатия имели размеры $6 \times 3 \times 3$ мм с ориентацией [001] вдоль максимального размера 6 мм. Все исследования проводили на кристаллах после роста без дополнительных термических обработок. Образцы вырезали на электроискровом станке. Поврежденный слой удаляли механической шлифовкой и перед испытаниями химически полировали в растворе $3\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 + 1\text{HF}$. Температуры МП определяли по температурной зависимости удельного электрического сопротивления $\rho(T)$. Температурный интервал МП под нагрузкой и температурный интервал СЭ исследовали на установке Instron 5969 при скорости деформации $4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. ЭПФ под внешними напряжениями σ_{ex} от 150 до 400 МПа исследовали при охлаждении/нагреве в температурном интервале от 77 до 400 К на дилатометре российского производства, со скоростью нагрева/охлаждения 10 К/мин. Поверхность образцов после роста исследовали с использованием оптического микроскопа KEYENCE VHX-2000. Химический состав монокристаллов после роста определяли на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA3 с энергодисперсионным детектором в Томском региональном центре коллективного пользования ТГУ (Центр № 13.ЦКП.21.0012) поддержан грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-693).

2. Результаты эксперимента

2.1. Состав кристаллов и температуры мартенситного превращения после роста

Структура монокристаллов $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ после роста представлена на рис. 1. Видно, что на поверхности кристаллов наблюдаются большие частицы вторичных фаз, которые имеют химический состав, отличный от состава матрицы: Co = 3.9 ат.%, Cu = 7.04 ат.%, Ni = 12.1 ат.%, Ti = 16.17 ат.%, Zr = 25.12 ат.%, Hf = 24.48 ат.%, C = 8.15 ат.%, O = 3.04 ат.%. Матрица, в среднем по результатам трех измерений состава в разных местах кристалла, содержит: Co = 11.18 ат.%, Cu = 13.34 ат.%, Ni = 25.85 ат.%, Ti = 15.71 ат.%, Zr = 14.18 ат.% и Hf = 19.74 ат.%. Концентрация элементов в кристаллах отличается от номинального состава. Видно, что содержание в кристаллах Co, Cu, Ni изменяется незначительно, тогда как концентрация Ti и Zr уменьшается, а Hf увеличивается по сравнению с их содержанием после взвешивания для выплавки заготовок сплава. Причина такого различия требует проведения дополнительных исследований. Повышенное содержание углерода в частицах вторичных фаз связано с взаимодействием сплава при расплаве с графитовым тиглем при росте кристаллов.

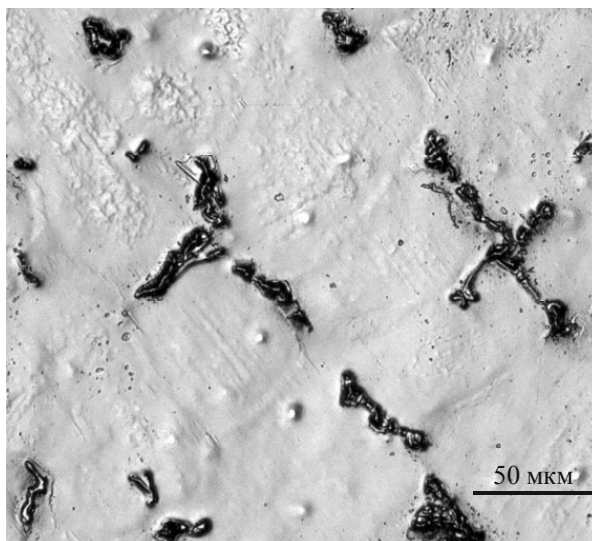


Рис. 1. Оптическая металлография поверхности монокристаллов $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ после роста

Температуры МП M_s и M_f соответственно начала и конца прямого $B2-B19'$ МП при охлаждении и A_s и A_f соответственно начала и конца обратного $B19'-B2$ МП при нагреве определяли по температурной зависимости электрического сопротивления $\rho(T)$ (рис. 2).

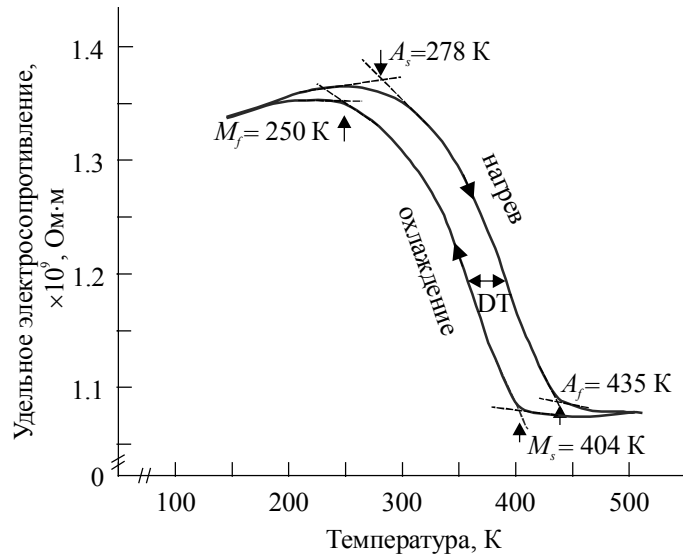


Рис. 2. Зависимость электросопротивления от температуры монокристаллов $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ после роста

Из рис. 2 следует, что в этих кристаллах после роста наблюдается одностадийное $B2-B19'$ МП с температурами превращения: $M_s = 404$ К, $M_f = 250$ К, $A_s = 278$ К и $A_f = 435$ К. Следовательно, монокристаллы $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ после роста являются кристаллами с высокотемпературным $B2-B19'$ МП. Температура A_s оказывается значительно ниже, чем температура M_s , а $\Delta M = M_s - M_f$ и $\Delta A = A_f - A_s$ равны соответственно 154 и 157 К. Термический гистерезис $\Delta T_h = A_f - M_s = 31$ К. Большие значения ΔM , ΔA и $M_s > A_s$ свидетельствуют о значительном накоплении упругой энергии ΔG_{el} при МП, которая превышает величину рассеянной энергии ΔG_{dis} [17–23]. Такие превращения относятся к превращениям второго типа по классификации Тонга – Веймана [1, 2]. Эта особенность развития $B2-B19'$ МП, в свою очередь, как будет показано ниже, определяет температурный интервал развития обратимой деформации при МП и величину коэффициента трансформационного упрочнения.

2.2. Температурная зависимость критических напряжений и температурный интервал сверхэластичности

На рис. 3 представлены результаты исследования температурной зависимости критических напряжений σ_{cr} в температурном интервале от 220 до 823 К. На зависимости $\sigma_{cr}(T)$ наблюдается несколько стадий, различающихся друг от друга величиной и знаком $d\sigma_{cr}(T)/dT$. При $T = 625$ К достигается максимум на зависимости $\sigma_{cr}(T)$ и при $T > 625$ К имеет место стадия с отрицательным значением $\alpha = d\sigma_{cr}(T)/dT$, связанная с температурной зависимостью прочностных свойств высокотемпературной $B2$ -фазы. При $T = M_d = 625$ К напряжения начала пластической деформации высокотемпературной $B2$ -фазы $\sigma_{cr}(B2)$ становятся равными напряжениям $\sigma_{cr}(M_d)$ для начала $B2-B19'$ МП под нагрузкой. При $T < 625$ К наблюдается уменьшение σ_{cr} с понижением температуры испытания до температуры M_s и $\alpha = d\sigma_{cr}(T)/dT > 0$. Эта стадия связана с развитием $B2-B19'$ МП под нагрузкой и описывается соотношением Клапейрона – Клаузиуса [1, 2, 19]:

$$\frac{d\sigma_{cr}}{dT} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon_p} = -\frac{\Delta H}{T_0 \varepsilon_p}. \quad (1)$$

Здесь T_0 – температура равновесия фаз; ε_p – деформация превращения; ΔS и ΔH – соответственно изменение энтропии и энтальпии при МП. Величина α на этой стадии составляет 5.7 МПа/К, что оказывается близким к ранее найденным значениям α при сжатии [001]-кристаллов TiNi [15, 16]. Температура минимума на зависимости $\sigma_{cr}(T)$ соответствует температуре M_s , определенной по

температурной зависимости $\rho(T)$ (см. рис. 2). Наконец, при $T < M_s$ наблюдается вначале рост σ_{cr} до $T = 370$ К, а затем падение σ_{cr} до $T = 310$ К. Прочностные свойства высокотемпературной В2-фазы $\sigma_{cr}(B2)$ при $T \geq 625$ –650 К равны 980–1000 МПа, и такие кристаллы являются высокопрочными кристаллами [24].

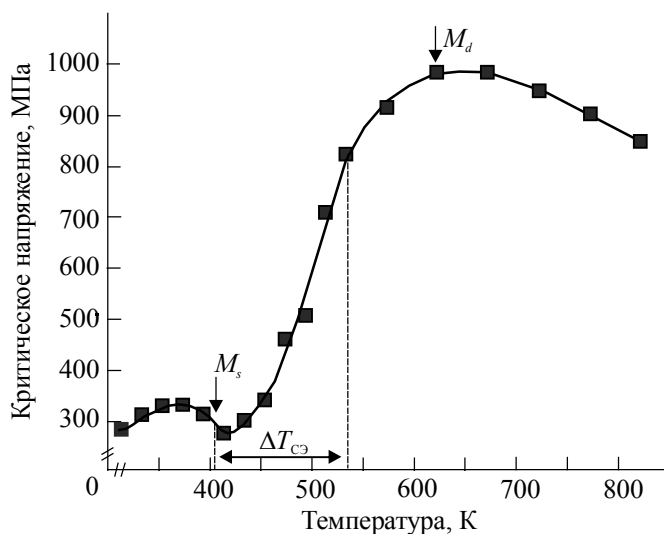


Рис. 3. Температурная зависимость критических напряжений σ_{cr} монокристаллов $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ после роста, ориентированных вдоль $[001]$ -направления, при сжатии

Исследования величины обратимой деформации в зависимости от температуры испытания показали, что обратимая деформация наблюдается в интервале температур от 350 до 530 К (рис. 3 и 4). Во-первых, СЭ имеет место при $T \geq A_f = 435$ К вплоть до 530 К. Необходимо отметить, что СЭ наблюдается при $T > 373$ К и, следовательно, является высокотемпературной СЭ [1, 2]. Во-вторых, СЭ обнаружена в интервале температур от $M_s = 404$ К до $A_f = 435$ К. Обычно в этом температурном интервале СЭ не наблюдается [1, 2]. Объяснение причин СЭ в этом температурном интервале будет проведено ниже. В-третьих, обратимая деформация имеет место при $T < M_s = 404$ до 350 К. Особенность развития обратимой деформации при $T < M_s = 404$ К состоит в том, что с понижением температуры испытания наблюдается увеличение величины необратимой деформации ϵ_{ir} от 0.3% при $T = 405$ К до 1.1% при 350 К при заданной деформации 1.8–2%.

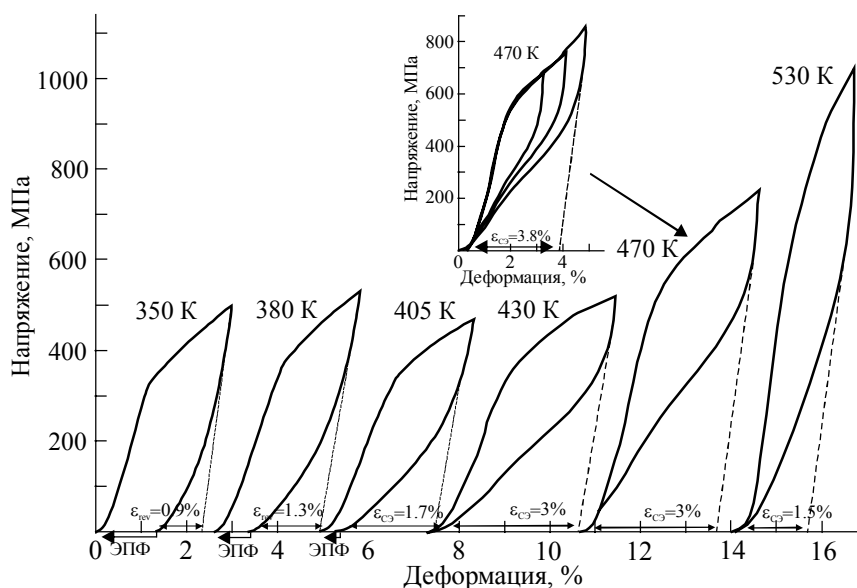


Рис. 4. Температурная зависимость петель механического гистерезиса $[001]$ -монокристаллов ВЭС $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ после роста при сжатии. Вставка – максимальная СЭ при 470 К

ЭПФ $\varepsilon_{\text{ПФ}}$ при охлаждении и нагреве зависит от величины приложенных напряжений σ_{ex} и изменяется от 1% при $\sigma_{\text{ex}} = 150$ МПа до 3% при $\sigma_{\text{ex}} = 400$ МПа (рис. 5). Таким образом, в [001]-кристаллах ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ наблюдаются высокотемпературный ЭПФ и высокотемпературная СЭ.

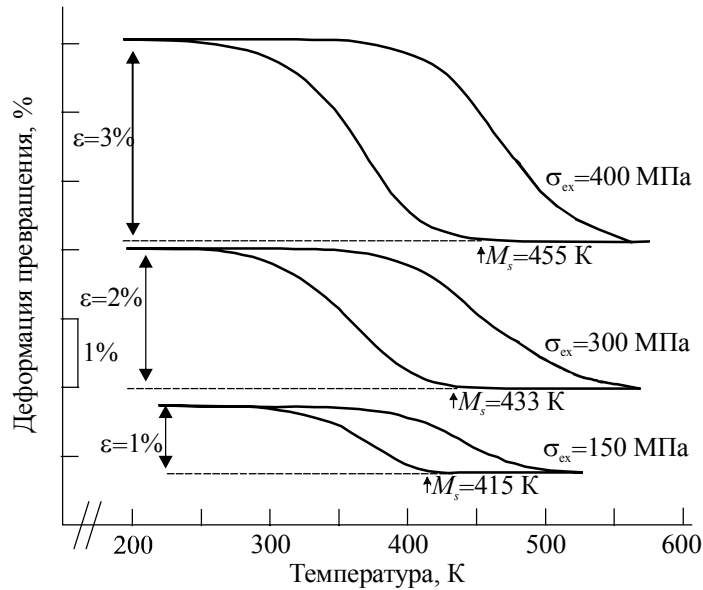


Рис. 5. Зависимость величины эффекта памяти формы при охлаждении/нагреве от величины внешних сжимающих напряжений [001]-монокристаллов ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ после роста

3. Обсуждение

Анализ результатов исследования температурного интервала СЭ в сплавах, испытывающих термоупругие МП, показывает, что первая замкнутая петля СЭ, согласно термодинамическим представлениям, должна наблюдаться при $T \geq A_f$, когда возникающий под нагрузкой мартенсит становится термодинамически неустойчивым и исчезает из образца при снятии внешней нагрузки [1, 2, 19]. Для этого необходимо, чтобы, во-первых, прочностные свойства высокотемпературной фазы были достаточно высокими для подавления развития пластической деформации одновременно с развитием МП под нагрузкой. Во-вторых, при $T = A_f$ напряжения $\sigma_{cr}(SIM)$ для начала прямого МП под нагрузкой должны быть больше, чем величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$, $\sigma_{cr}(SIM) > \Delta\sigma$.

Обычно СЭ при $M_s < T < A_f$ не наблюдается и развитие СЭ в [001]-кристаллах ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅, обнаруженное в настоящей работе в этом температурном интервале, требует анализа. Ранее СЭ в температурном интервале $M_s < T < A_f$ была найдена в монокристаллах ВЭС FeNiCoAlNb [25]. Условия для появления СЭ при $T \geq M_s$ рассмотрены в [25] и представлены соотношениями

$$\sigma_{cr}^{Af} = \sigma_0 - \frac{\Delta G_{dis} - \Delta G_{el}}{\varepsilon_p} > 0. \quad (2)$$

Это соотношение может быть записано в соответствии с [20, 22, 25] как

$$\Delta G_{ch}(T) + \Delta G_{el} > \Delta G_{dis}. \quad (3)$$

Здесь $\sigma_0 = \frac{\Delta S_{ch}}{\varepsilon_p}(T - T_0)$; $\Delta G_{ch}(T)$ – изменение химической энергии Гиббса; ΔG_{el} , ΔG_{dis} – соответ-

ственно изменение упругой и рассеянной энергии при МП; σ_{cr}^{Af} – напряжение конца обратного B19'–B2 МП при соответствующей температуре, определяемое по петле механического гистерезиса при исследовании СЭ.

Используя известные результаты термодинамического анализа развития МП под нагрузкой [1, 2, 19–23, 26], ΔG_{el} , ΔG_{dis} определяются по значениям температур и напряжений для $B2-B19'$ МП под нагрузкой в изотермических и изобарических экспериментах:

$$\Delta G_{el} = \frac{\Delta S_{ch}}{2}(M_s - M_f) + \frac{\Delta S_{ch}}{2}(A_f - A_s), \quad (4)$$

$$\Delta G_{el} = (\sigma_{cr}^{Mf}(T) - \sigma_{cr}^{Ms}(T))\epsilon_p, \quad (5)$$

$$\Delta G_{dis} = \frac{1}{2}(\sigma_{cr}^{Ms}(T) - \sigma_{cr}^{Af}(T))\epsilon_p = \frac{1}{2}(\sigma_{cr}^{Mf}(T) - \sigma_{cr}^{As}(T))\epsilon_p. \quad (6)$$

Здесь $\sigma_{cr}^{Ms}(T)$, $\sigma_{cr}^{Mf}(T)$ – соответственно определенные по петле СЭ напряжения начала и конца прямого МП под нагрузкой; $\sigma_{cr}^{As}(T)$, $\sigma_{cr}^{Af}(T)$ – напряжения начала и конца обратного МП при уменьшении внешней нагрузки. Экспериментальные значения ΔG_{el} , ΔG_{dis} при $T = M_s$ в температурном интервале $M_s < T < A_f$ были определены по петле СЭ. Оценка ΔG_{dis} , ΔG_{el} при $T = M_s$ дает отношение $\Delta G_{el}/\Delta G_{dis} = 3.2$. При $T = A_f$ отношение $\Delta G_{el}/\Delta G_{dis} = 5$. Итак, развитие СЭ в температурном интервале от M_s до A_f связано с высокими значениями ΔG_{el} в сочетании с низкими величинами ΔG_{dis} . Высокие значения коэффициента трансформационного упрочнения $\Theta = d\sigma/d\epsilon = 10-12$ ГПа (см. рис. 4) в температурном интервале $M_s < T < A_f$ и при $T > A_f$ также связаны с ростом $\Delta G_{el}(\epsilon_p)$ с увеличением деформации превращения ϵ_p при незначительном изменении $\Delta G_{dis}(\epsilon_p)$. В результате петли СЭ имеют характерный «сигарообразный» вид в отличие от «флажкообразного» типа петель в сплавах TiNi [1, 2].

На рис. 6 представлены результаты исследования зависимости обратимой ϵ_{rev} и необратимой ϵ_{ir} деформации от величины заданной деформации ϵ_{ir} при $T = 453$ К. Установлено, что с ростом ϵ_{ir} наблюдается увеличение ϵ_{rev} и максимальная величина СЭ в результате составила 4.4%. При $\epsilon_{ir} = 2\%$ необратимая деформация $\epsilon_{ir} = 0.3\%$, которая увеличивается с ростом ϵ_{ir} . В [001]-кристаллах бинарных сплавов $Ni_{51.5}Ti_{48.5}$ (ат.%) и $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ (ат.%) СЭ достигала 3.9 и 3.6% соответственно [15, 16], а в [001]-кристаллах тройных сплавов $Ni_{50.1}Ti_{29.7}Hf_{20}$, $Ni_{45.3}Ti_{29.2}Hf_{20}Pd_5$ (ат.%) максимальная СЭ была равна 0.8% [12–14]. Причина различия в максимальных значениях величины СЭ в кристаллах TiNi и TiNiHf связана с активацией различных типов двойникования $B19'$ -мартенсита. В бинарных сплавах TiNi двойникование развивается по типу II $\langle 011 \rangle_{B19'}$, тогда как в тройных сплавах NiTiHf основной двойнивающей системой являются двойники по типу I $\{011\}_{B19'}$ и $\{111\}_{B19'}$ [27]. Экспериментальные значения ϵ_{rev} или $\epsilon_{СЭ}$ в [001]-кристаллах ВЭС $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$ при сжатии оказываются близкими к найденным для кристаллов бинарных сплавов TiNi и к теоретическим значениям деформации превращения $\epsilon_p = 4.7\%$ для $B2-B19'$ МП в [001]-ориентации при сжатии в TiNi-кристаллах [15, 16, 26]. Однако к настоящему времени в литературе тип двойникования в ВЭС $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$ остается до конца не изученным [17, 18] и требует продолжения исследований.

В поликристаллах ВЭС $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$ в закаленном состоянии при деформации сжатием СЭ достигала 3.5% [17]. В работе [17] локальные значения обратимой деформации, измеренной методом корреляции цифровых изображений, были равны 5%. Следовательно, максимальные значения обратимой деформации при сжатии [001]-кристаллов ВЭС $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$ оказываются близкими к найденным в поликристаллах

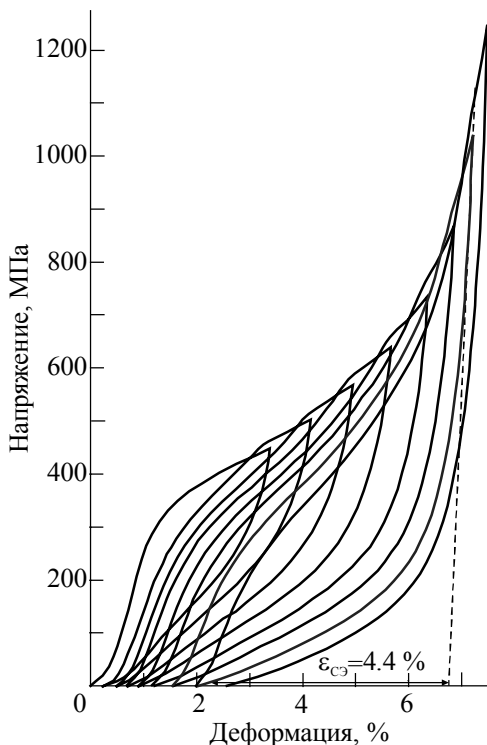


Рис. 6. Максимальная величина СЭ в [001]-монокристаллах ВЭС $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$ после роста при сжатии, установленная при циклировании при 453 К

этого сплава. СЭ в поликристаллах была обнаружена в температурном интервале от 373 до 473 К [17, 18]. В [001]-кристаллах ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ совершенная СЭ наблюдается при 430 К, и ее температурный интервал превышает температурный интервал СЭ в поликристаллах этого сплава [17]. Кроме того в [001]-кристаллах максимальная температура для СЭ на 57 К оказывается выше, чем в поликристаллах. Более высокие значения максимальной температуры СЭ в [001]-кристаллах ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ по сравнению с поликристаллами этого ВЭС можно объяснить отсутствием границ зерен в монокристаллах, которые могут способствовать локальному пластическому течению в условиях высоких температур испытания и высокого уровня деформирующих напряжений.

Температурный интервал СЭ в [001]-кристаллах ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ при сжатии имеет место от $M_s = 404$ до 530 К. Этот температурный интервал состоит из обычно наблюдаемого интервала от $T = A_f = 435$ до 530 К и интервала от $M_s = 404$ К до $A_f = 435$ К. Оценку температурного интервала СЭ при $T > A_f$ проведем на основе соотношения [27]

$$\Delta T_{C\beta} = \sigma_{cr}(B2)/\alpha - (A_f - M_s). \quad (7)$$

Здесь $\sigma_{cr}(B2)$ – предел текучести высокотемпературной B2-фазы при температуре M_d , равный 980–1000 МПа; $\alpha = d\sigma_{cr}/dT$ – угол наклона напряжений для начала МП под нагрузкой от температуры испытания на температурной зависимости $\sigma_{cr}(T)$ (рис. 3), $\alpha = 5.7$ МПа/К; $(A_f - M_s)$ – термический гистерезис, равный 31 К. Из (7) следует, что $\Delta T_{C\beta} = 140$ К и эти значения оказываются близкими к экспериментальным значениям $\Delta T_{C\beta} = 126$ К.

Итак, в [001]-кристаллах ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ достаточно большой температурный интервал СЭ, $\Delta T_{C\beta} = 126$ К, включающий развитие СЭ в температурном интервале $T = M_s - A_f$, в котором обычно СЭ не наблюдается в кристаллах TiNi, TiNiHf [15, 16]. В таблице представлено сравнение функциональных свойств [001]-кристаллов ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ после роста с однофазными [001]-кристаллами TiNi, TiNiHf при сжатии.

Из таблицы следует, что по величине $\varepsilon_{C\beta}$ и $\varepsilon_{ЭПФ}$ в [001]-кристаллах ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ оказывается близким к кристаллам Ni₅₁Ti₄₉. Эти кристаллы имеют $\sigma_{cr}(B2)$ меньше, чем в TiNi, TiNiHf. Основное преимущество [001]-кристаллов ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ состоит в высоких значениях температуры M_s , малых значениях термического гистерезиса $\Delta T_h = A_f - M_s$ и большом температурном интервале СЭ от $M_s = 404$ до 530 К.

Функциональные свойства [001]-монокристаллов TiNi, TiNiHf и (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ при деформации сжатием

Состав, ат.%	$\sigma_{cr}(M_s)$, МПа	$\sigma_{cr}(M_d)$, МПа	$\varepsilon_{ЭПФ}$, %	$\varepsilon_{C\beta}$, %	$\Delta T_{C\beta}$, К	M_s , К	$A_f - M_s$, К	$\Delta\sigma$, МПа	$\alpha = d\sigma_{cr}/dT$, МПа/К	Источник
(TiZrHf) ₅₀ Ni ₂₅ Co ₁₀ Cu ₁₅	260	980	3	4.4	150	404	31	350	5.7	В данной работе
Ni _{50.3} Ti _{29.7} Hf ₂₀	300	> 1700	1	1	60	248	80	1000	9.6	[27]
Ni ₅₁ Ti ₄₉	180	1300	4.2	4.3	130	150	43	180	4.5	[15, 16]

Обратимая деформация обнаружена при $T < M_s$ (рис. 4). Из рис. 4 видно, что величина обратимой деформации ε_{rev} уменьшается с понижением температуры испытания от $\varepsilon_{rev} = 1.7\%$ при $M_s = 405$ К до $\varepsilon_{rev} = 0.9\%$ при $T = 350$ К. Исследуемые [001]-кристаллы ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ характеризуются значительным температурным интервалом $\Delta M = M_s - M_f$, равным 154 К, в котором при охлаждении происходит B2–B19' МП и объемная доля мартенсита изменяется от нуля до 100% при условии полного завершения превращения. В температурном интервале от M_s до M_f перед началом приложения внешних напряжений структура образца состоит из двух фаз (мартенсита и аустенита). Внешние напряжения могут способствовать развитию B2–B19' МП в аустените и приводить к переориентации самоаккомодирующей структуры мартенсита в ориентированный мартенсит. Тот факт, что ε_{rev} уменьшается с понижением $T < M_s$ дает основание предполагать, что обратимость связана с B2–B19' МП, а переориентация вариантов мартенсита не дает вклад в ε_{rev} .

Полная обратимость деформации в интервале температур от M_s до M_f наблюдалась ранее в ВЭС FeNiCoAlX (X = Ti, Ta, Nb) при ГЦК (γ)–ОЦТ (α') МП [25]. В этих сплавах обратимость деформации обнаружена при $T < M_f$, когда МП под нагрузкой не происходит, а имеет место обратимая переориентация вариантов мартенсита за счет обратимого движения межвариантных и двойнико-

вых границ в цикле «нагрузка – разгрузка» [25]. В [001]-кристаллах ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ обратимая переориентация мартенсита охлаждения при $T < M_s$ не наблюдается, но имеет место ЭПФ при нагреве до $T > A_f$ кристаллов, предварительно деформированных при $T < M_s$ (рис. 4). Причина отсутствия обратимости переориентации кристаллов мартенсита в [001]-кристаллах ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ после роста требует дополнительных исследований, в которых будут проведены гомогенизация, закалка и старение этого сплава. В частности, выделение наноразмерных частиц вторичных фаз и упрочнение высокотемпературной B2-фазы может способствовать развитию обратимой деформации при $T < M_s$, как это было показано нами при исследовании кристаллов FeNiCoAlX (X = Ti, Ta, Nb) [25].

Петли зависимости деформации превращения от температуры $\varepsilon_p(T)$ в экспериментах по изучению ЭПФ под нагрузкой имеют ряд особенностей (рис. 5). Во-первых, температура M_s возрастает от 415 до 455 К с увеличением внешних напряжений σ_{ex} от 150 до 400 МПа. Во-вторых, температура начала обратного превращения A_s при всех σ_{ex} оказывается ниже, чем температура M_s . Величины $\Delta M = M_s - M_f$ и $\Delta A = A_f - A_s$ возрастают с увеличением σ_{ex} . В-третьих, величина термического гистерезиса $\Delta T_h = A_f - M_s$ увеличивается с ростом σ_{ex} . Это свидетельствует о высоких значениях ΔG_{el} , генерируемых при МП.

Итак, экспериментальные исследования СЭ и ЭПФ под нагрузкой и их анализ позволяют выделить особенности развития термоупругого B2–B19' МП в [001]-кристаллах ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ после роста, которые состоят в следующем:

1. В ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ из-за замедления диффузионных процессов и, следовательно, выделения вторичных фаз при высокотемпературных (при $T > 373$ К) статических и циклических испытаниях наблюдается высокотемпературная СЭ при $T = 530$ К. Эти ВЭС, в отличие от TiNi-сплавов, можно использовать как сплавы с высокотемпературной СЭ и высокотемпературным ЭПФ при $T > 373$ –573 К.

2. Сильная дисторсия кристаллической решетки за счет упрочнения твердого раствора в ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ определяет высокие значения напряжений начала МП $\sigma_{cr}(M_s)$ по сравнению с двойными и тройными сплавами на основе TiNi, TiNiX (X = Zr, Hf, Cu), и при эквивалентных термодинамических условиях испытания $\sigma_{cr}(M_s)$ превышают соответствующие значения для бинарных и тройных сплавов на основе TiNi. Следовательно, ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ можно рассматривать как сплавы с высокими значениями $\sigma_{cr}(M_s)$.

3. Упрочнение высокотемпературной фазы ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅, испытывающего B2–B19' МП под нагрузкой, способствует расширению температурного интервала СЭ от $M_s = 404$ до 530 К и созданию условий для высокотемпературной СЭ за счет твердорастворного упрочнения атомами высокой концентрации.

4. Тонкая структура твердого раствора в ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ (ближний порядок и кластеры) определяет особенности развития B2–B19' МП. С одной стороны, эти неоднородности структуры облегчают процессы зарождения мартенсита, а с другой стороны, подавляют его рост. В результате при термоупругом B2–B19' МП в ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ генерируется высокий уровень упругой энергии ΔG_{el} , который значительно превышает диссипацию энергии ΔG_{dis} и $\Delta G_{el}/\Delta G_{dis} \geq 3$ –5. Это, в свою очередь, приводит к развитию СЭ в температурном интервале от M_s до A_f и обратимой деформации при $T < M_s$ с высокими значениями коэффициента трансформационного упрочнения Θ .

Отмеченные выше особенности тонкой структуры в ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ и развития B2–B19' МП под нагрузкой оказываются близкими к установленным для «strain glass» сплавов Ti – 51.5 ат.% Ni [28], в которых антиструктурные дефекты, когерентные частицы, дислокации и границы зерен определяют возникновение наноразмерной мартенситной доменной структуры. Этот вывод подтверждается компьютерным моделированием, показывающим, что нанозародыши мартенсита, которые образуются в дефектной структуре, находятся в термоупругом равновесии и определяют развитие СЭ [29].

Заключение

1. Впервые методом Бриджмена выращены монокристаллы ВЭС (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅. Показано, что в кристаллах после роста при охлаждении/нагреве без нагрузки наблюдаются высокотемпературные обратимые B2–B19' МП с температурами МП: $M_s = 404$ К, $M_f = 250$ К, $A_s = 278$ К, $A_f = 435$ К.

2. Установлено, что при деформации сжатием [001]-кристаллов ВЭС $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ при $T > M_s$ наблюдается близкий к линейному рост напряжений начала $B2-B19'$ МП под нагрузкой, который описывается соотношением Клапейрона – Клаузиуса с величиной $\alpha = d\sigma_{cr}/dT = 5.7$ МПа/К в интервале температур от $M_s = 404$ К до $M_d = 625$ К. Прочностные свойства в высокотемпературной $B2$ -фазе при $T = 625$ К равны 980–1000 МПа и, следовательно, кристаллы являются высокопрочными кристаллами.

3. СЭ в [001]-кристаллах ВЭС $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ обнаружена в интервале температур от $M_s = 404$ К до $A_f = 435$ К и от $A_f = 435$ до 530 К. Петли СЭ характеризуются высокими значениями коэффициента трансформационного упрочнения $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ от 10 до 12 ГПа. Максимальные значения обратимой деформации ε_{rev} или СЭ равны 4.4%, что оказывается близким к теоретической оценке величины деформации превращения $\varepsilon_p = 4.7\%$ для $B2-B19'$ МП в [001]-ориентации при сжатии для сплавов TiNi. ЭПФ при охлаждении/нагреве под нагрузкой имеет место при напряжениях от 150 до 400 МПа и $\varepsilon_{ЭПФ}$ изменяется от 1 до 3% соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. – Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998. – 284 p.
2. Otsuka K., Ren X. // Prog. Mater. Sci. – 2005. – V. 50. – Iss. 5. – P. 135–678.
3. Firstov G., Timoshevskii A., Kosorukova T., et al. // Mater. Web Conf. – 2015. – V. 33. – P. 06006.
4. Firstov G.S., Kosorukova T.A., Koval Y.N., Odnosum V.V. // Mater. Today Proc. – 2015. – V. 2S. – P. S499–S504.
5. Firstov G.S., Kosorukova T.A., Koval Y.N., Verhovlyuk P.A. // Shap. Mem. Superelasticity. – 2015. – V. 1. – P. 400–407.
6. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – V. 375–377. – P. 213–218.
7. Zhou Y., Zhou D., Jin X., et al. // Sci. Rep. – 2018. – V. 8. – P. 1–9.
8. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., et al. // Adv. Eng. Mater. – 2004. – V. 6. – P. 299–303.
9. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., et al. // Science. – 2014. – V. 345. – P. 1153–1158.
10. Chen C.H., Chen Y.J. // Scr. Mater. – 2019. – V. 162. – P. 185–189.
11. Chen C.H., Chen Y.J., Shen J.J. // Met. Mater. Int. – 2020. – V. 26. – P. 617–629.
12. Acar E., Tobe H., Karaca H.E., Chumlyakov I. // Mater. Sci. Eng. A. – 2018. – V. 725. – P. 51–56.
13. Saghaian S.M., Karaca H.E., Tobe H., et al. // Acta Mater. – 2017. – V. 1341. – P. 211–220.
14. Суриков Н.Ю., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – V. 674. – P. 498–503.
15. Chumlyakov Yu., Kireeva I., Panchenko E., et al. // J. Alloys Compd. – 2021. – V. 64. – No. 9. – P. 114–119.
16. Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Y., et al. // Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities / eds. N. Resnina and V. Rubanik. – Switzerland: Trans. Tech. Publ. Ltd, 2015. – P. 107–174.
17. Yaacoub J., Abuzaid W., Brenne F., Sehitoğlu H. // Scr. Mater. – 2020. – V. 185. – P. 43–47.
18. Lee H.C., Chen Y.J., Chen C.H. // Entropy. – 2019. – V. 21. – No. 1027. – P. 1–14.
19. Wollants P., Ross J.R., Delaey L. // Prog. Mater. Sci. – 1993. – V. 37. – Iss. 3. – P. 227–288.
20. Daroczi L., Palanki S., Szabo S., Beke D.L. // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – V. 378. – Iss. 1. – P. 274–277.
21. Tong H.C., Wayman C.M. // Acta Metall. – 1974. – V. 22. – Iss. 7. – P. 887–896.
22. Palanki Z., Daroczi L., Beke D.L. // Mater. Trans. – 2005. – V. 46. – Iss. 5. – P. 978–982.
23. Kireeva I.V., Picornall C., Pons J., et al. // Acta Mater. – 2014. – V. 68. – P. 127–139.
24. Kelly A. Strong Solids. – Clarendon Press, 1986. – 423 p.
25. Chumlyakov Yu.I., Kireeva I.V., Pobedennaya Z.V., et al. // J. Alloys Compd. – 2021. – V. 856. – Art. 158158.
26. Sehitoğlu H., Hamilton R., Canadinc D., et al. // Metall. Mater. Trans. A. – 2003. – V. 34. – P. 5–13.
27. Saghaian S.M., Karaca H.E., Tobe H., et al. // Acta Mater. – 2015. – V. 87. – P. 128–141.
28. Wang D., Gao Y., Wang Y., et al. // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 661. – P. 100–109.
29. Xu Y.C., Hu C., Liu L., et al. // Acta Mater. – 2019. – V. 171. – P. 240–252.

Поступила в редакцию 16.08.2022,
принята в печать 06.09.2022.

Чумляков Юрий Иванович, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией НИ ТГУ, e-mail: chum@phys.tsu.ru;
Киреева Ирина Васильевна, д.ф.-м.н., гл. науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: kireeva@spti.tsu.ru;
Победенная Зинаида Владимировна, к.ф.-м.н., науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: pobedennaya_zina@mail.ru;
Выродова Анна Вячеславовна, мл. науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: wirodowa@mail.ru;
Кириллов Владимир Анатольевич, к.ф.-м.н., ведущ. специалист НИ ТГУ, e-mail: vladk@sibmail.com;
Куксгаузен Ирина Владимировна, к.ф.-м.н., науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: irina_kuksgauzen89@mail.ru;
Куксгаузен Дмитрий Александрович, мл. науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: kuksgauzen90@gmail.com.