

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
Кафедра Материаловедение и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ В.И. Темных
(подпись)
«_____» _____ 2017 г.

БАКАЛАВАРСКАЯ РАБОТА

Направление 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов
Профиль 22.03.01.07 Материаловедение и технологии материалов в
машиностроении

Магнитные свойства и структура сплавов на основе никеля (Ni–Al, Ni–Ti)

Научный руководитель
доцент кафедры МиТОМ

(подпись, дата)

Ф.М. Носков

Выпускник

(подпись, дата)

К.С. Игошев

Нормоконтроль

(подпись, дата)

Л.А. Свечникова

Красноярск 2017

РЕФЕРАТ

Выпускная бакалаврская работа по теме "Магнитные свойства и структура сплавов на основе никеля (Ni–Al, Ni–Ti)", состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. В ней содержится 64 страниц машинописного текста, 42 рисунков, 6 таблиц, 10 формул, 13 графических слайдов и 90 ссылок на литературные источники. Нумерация формул, таблиц и рисунков ведется по главам и пунктам. В конце каждой главы сделаны выводы. Общие выводы приведены в конце работы.

НИКЕЛИД ТИТАНА, НИКЕЛИД АЛЮМИНИЯ, МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ, ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА, МИКРОСТРУКТУРА.

Проведен обзор литературы по проблеме, образцы и методы их исследования, исследование магнитных свойств, проведение рентгеноструктурного анализа.

Целью данной работы является исследование магнитных свойств, микроструктуры и фазового состава сплава Ni–Al и Ni–Ti после пластической деформации.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- 1 Провести анализ литературы по технологии изготовления, составам, магнитным свойствам никелевых сплавов;
- 2 Исследовать микроструктуру, магнитные свойства и фазовый состав, выявить фазы, формирующие структуру Ni–Al и Ni–Ti;
- 3 Изучить особенности формирования ферромагнитных свойств Ni–Al и Ni–Ti.

В результате методами рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии и магнитными методами исследованы структурно-фазовые превращения Ni–Ti и Ni–Al, подвергнутые пластической деформацией. Обнаружено явление ферромагнетизма и проведен анализ продуктов твердофазных реакций, протекающих под действием механической нагрузки, в сплавах Ni–Ti и Ni–Al.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Литературный обзор.....	6
1.1 Назначение нитинолов и их структурообразование.....	6
1.2 Назначение Ni–Al и их структурообразование.....	15
1.3 Мартенситные превращения.....	23
1.4 Пластическая деформация.....	26
1.5 Цель и задачи исследования.....	27
2 Образцы и методики исследования магнитных свойств.....	28
2.1 Образцы и их получение.....	28
2.2 Методы исследования.....	31
3 Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.....	43
3.1 Структурообразование в массивных образцах сплава ТН-20, подвергнутых пластической деформации.....	44
Заключение.....	58
Список использованных источников.....	59

ВВЕДЕНИЕ

Никель людям стал известен в середине 18 века. Хотя, как говорят исторические факты, никель начал использоваться человеком около 5 тысяч лет назад. Китайцы получали сплав, в состав которого входили цинк, медь и никель. Также из такого сплава в государстве Бактрии, которое находилось в Средней Азии, чеканили монеты.

Никель является жаропрочным, жаростойким и коррозионностойким металлом, что определяет его применение в качестве конструкционного материала для изделий, подверженных воздействию различных агрессивных сред в том числе при повышенных температурах, а также подверженных механическим нагрузкам при высоких температурах. Помимо этого, никель является популярным легирующим элементом для сталей и сплавов. Начиная с конца 19 века, стали приобретать все большую популярность никелево-медные сплавы с высокой пластичностью, ценными электрическими свойствами и стойкостью к коррозии. С приходом 20 века и развитием электротехники был разработан новый класс сплавов никеля: нихромы (ферронихромы), нимоники, ферромагнитные сплавы, магнитострикционные материалы, пермаллой, инвары, нитинолы.

Примерно в начале 60-х годов в США был запатентован сплав нитинол, в состав которого входили почти в равных количествах никель и титан. Сплав оказался неплохим конструкционным материалом - легким, прочным, пластичным, коррозионностойким. Однако создатели сплава, словно предчувствуя, что он продемонстрировал далеко не все свои способности, продолжали проводить с ним новые эксперименты. И вот во время очередного опыта произошло нечто такое, что заставило ученых не поверить своим собственным глазам: нитиноловая проволока, растянутая подвешенной к ней гирькой, после небольшого нагрева вдруг стала скручиваться в спираль, поднимая за собой груз. А ведь именно вид спирали проволока имела в начале опыта - до того, как ее нагрели и охладили, а затем подвесили к ней груз, заставивший ее вытянуться в струнку. Причиной столь нелогичного поведения металла являются так называемые обратимые мартенситные превращения [1, 2].

Основу современной теории пластичности составляет представление о том, что неупругие деформации в кристаллах необратимы. Однако существуют металлические материалы, которые после значительного неупругого деформирования способны полностью восстанавливать форму за счет структурного превращения. Такие материалы обладают обратимостью неупругой деформации. Способность к восстановлению деформации не может быть подавлена даже при высоком силовом воздействии. Уровень реактивных напряжений некоторых материалов с ЭПФ может составлять до 1000–1300 МПа.

Особенностью сплавов с ЭПФ является ярко выраженная зависимость большинства свойств от структуры. Значения физико-механических характеристик меняются в несколько раз при обратимом фазовом переходе аустенит - мартенсит для разных сплавов в интервале температур от -150 до +150 °С [3].

Наиболее перспективными для практического применения являются сплавы Ti–Ni эквиатомного состава (примерно 50/50 % (ат.)).

Особый интерес представляют структурно-фазовые в сплавах с мартенситными превращениями, сопровождающихся обратимыми структурными изменениями. К изучению и описанию механизмов процесса мартенситного превращения посвящено уже много работ [4–8].

В отличие от упругого деформированного в основе таких эффектов лежат фазовые и структурные превращения, сопровождающиеся обратимыми процессами кооперативного движения атомов, при котором возможно сохранение их соседства, несмотря на большую деформацию. К таким превращениям относят превращение с эффектом памяти формы. Процессы структурообразования, при мартенситных переходах, при пластической деформации в сплавах с памятью формы до сих пор являются предметом широких дискуссий. Многочисленные концепции, основанные о двухмерных сдвигах в атомных сетках при фазовых превращениях, сталкиваются со значительными трудностями.

Сейчас потребление никеля приходится на производство нержавеющей стали, сплавов с отсутствием железа, никелирование, прочие применения, но в будущем, благодаря постепенному изучению сплавов на основе никеля могут найти более широкое применение, чем сейчас. Феномен заключается в том, что при таком химическом составе проявление магнитных свойств этих сплавов является научным открытием. Поэтому обнаружение и изучение новых свойств никелевых сплавов является перспективной задачей для многих отраслей производства.

Актуальность темы подтверждается выполнением исследований в соответствии с договорами о творческом сотрудничестве между СФУ (Россия, Красноярск), ИФ СО РАН (Россия, Красноярск), ВКГУ им. Сербаева (Казахстан, Усть-Каменогорск).

1 Литературный обзор

1.1 Назначение нитинолов и их структурообразование

Нитинолы – сплавы высокого демпфирования, представляющие собой твердые растворы на базе интерметаллидного соединения монокнелида титана с содержанием от 48 % до 54 % Ni. Температура плавления – 1240–1310 °С, плотность – 6,45 г/см³. Исходная структура никелида титана стабильная объемно-центрированная кубическая решетка типа CsCl, которая при деформации претерпевает термоупругое мартенситное превращение с образованием фазы низкой симметрии. Элемент из никелида титана может исполнять функции как датчика, так и исполнительного механизма [9].

Никелид титана обладает следующими свойствами:

- очень высокая коррозионная стойкость;
- высокая прочность;
- хорошие характеристики формозапоминания;
- высокий коэффициент восстановления формы и высокая восстанавливающая сила (деформация до 8 % может полностью восстанавливаться; напряжение восстановления при этом может достигать 800 МПа);
- хорошая биологическая совместимость;
- высокая демпфирующая способность

К недостаткам материала относят плохую технологичность и высокую цену: из-за наличия титана сплав легко присоединяет азот и кислород, для предотвращения окисления при производстве необходимо использовать вакуумирование; обратной стороной высокой прочности является затрудненность обработки при изготовлении деталей, особенно резанием.

При современном уровне промышленного производства изделия из никелида титана (наряду со сплавами системы Cu–Zn–Al) нашли широкое практическое применение и рыночный сбыт.

Известно, что это сплав обладает эффектом памяти формы (ЭПФ). Суть этого явления заключается в том, что материал, подвергнутый пластической деформации может возвратиться в свою первоначальную форму с помощью нагрева [10].

Сам феномен наглядно показан на рисунке 1.1

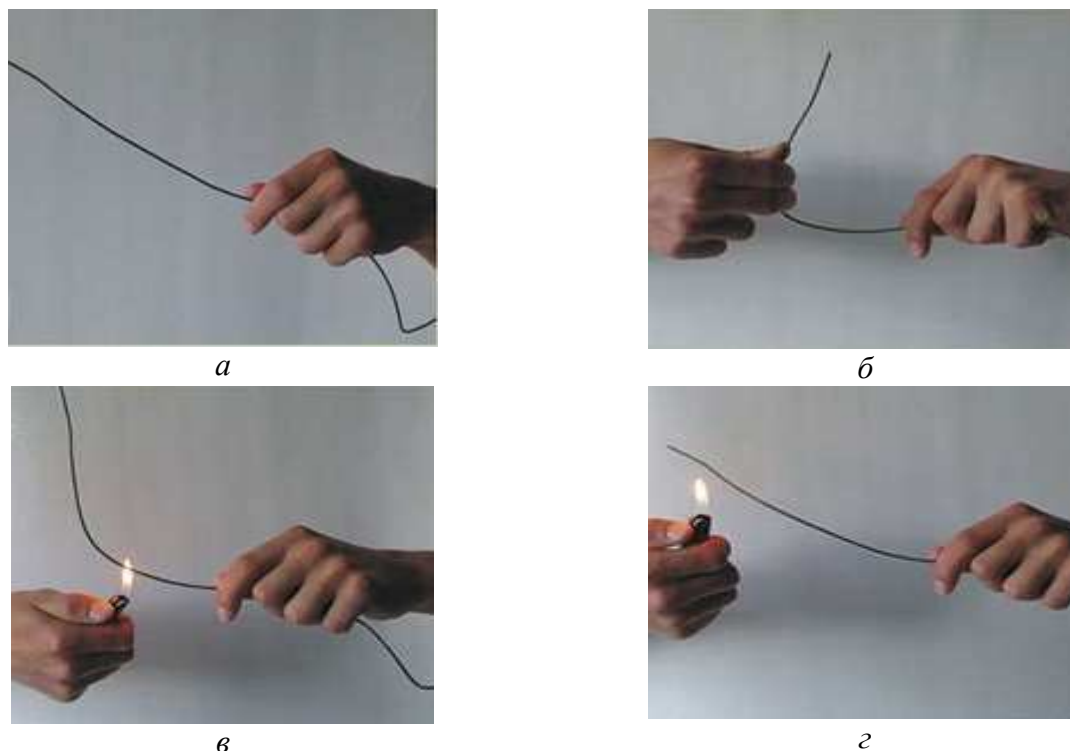


Рисунок 1.1 – Проявление эффекта памяти формы:
а – до деформации; б – после деформации, в – после нагрева;
г – возврат в первоначальное положение

Есть некая металлическая проволока. Ее подвергают пластической деформации, т.е. просто сгибают в разные стороны. Затем начинают нагревать ее. При нагреве проволока возвращает свою форму [9].

Если проанализировать почему так происходит, то можно прийти к тому, что в этом сплаве существует определенная структура, отмечающее за этот момент. Эта структура носит название *термоупругий мартенсит*. При деформации внешние слои материала вытягиваются, а внутренние сжимаются. Эти вытянутые структуры – мартенситные пластины. При нагреве начинает проявляться *термоупругость* мартенситных пластин, т.е. в них возникают внутренние напряжения, которые стремятся вернуть структуру в исходное состояние, то есть сжать вытянутые пластины и растянуть сплюснутые. Поскольку внешние вытянутые пластины сжимаются, а внутренние сплюснутые растягиваются, материал в целом проводит автодеформацию в обратную сторону и восстанавливает свою исходную структуру, а вместе с ней и форму. Частный случай *сверхупругость* – свойство материала, подвергнутого нагружению до напряжения, значительно превышающего предел текучести, полностью восстанавливать первоначальную форму после снятия нагрузки [11].

Эффект памяти формы характеризуется двумя величинами:

- маркой сплава со строго выдержанным химическим составом;
- температурами мартенситных превращений

В процессе проявления эффекта памяти формы участвуют мартенситные превращения двух видов – прямое и обратное. Соответственно, каждое из них проявляется в своем температурном интервале: M_H и M_K – начало и конец прямого мартенситного превращения при охлаждении, A_H и A_K – начало и конец обратного мартенситного превращения при нагреве. Температуры мартенситных превращений являются функцией как марки сплава (системы сплава), так и его химического состава. Небольшие изменения химического состава сплава (намеренные или как результат брака) ведут к сдвигу этих температур (таблица 1.1) [9].

Таблица 1.1 – Зависимость температур мартенситных превращений материала с ЭПФ от легирования

	50 % Ni	50,5 % Ni	51 % Ni
M_H – M_K	40–65 °C	–5–(–20) °C	–95–(–65) °C
A_H – A_K	95–105 °C	25–55 °C	–30–(+10) °C

Отсюда следует необходимость строгой выдержки химического состава сплава для однозначного функционального проявления эффекта памяти формы, что переводит металлургическое производство в сферу высоких технологий. Эффект памяти формы проявляется несколько миллионов циклов; его можно усиливать предварительными термообработками. Возможны реверсивные эффекты памяти формы, когда материал при одной температуре "вспоминает" одну форму, а при другой температуре – другую. Чем выше температуры обратного мартенситного превращения, тем в меньшей степени выражен эффект памяти формы. Например, слабый эффект памяти формы наблюдается в сплавах системы Fe–Ni (5–20 % Ni), у которых температуры обратного мартенситного превращения 200–400 °C. В ряду функциональных свойств памяти формы важное теоретическое и практическое значение принадлежит явлению так называемой *деформации ориентированного превращения*. Смысл этого наследственного феномена заключается в следующем: если охлаждаемое под напряжением тело разгрузить в области температур реализации пластичности прямого мартенситного превращения и не прекратить понижение температуры, далеко не всегда продолжающееся охлаждение не будет вызывать макроскопического деформирования. Наоборот, чаще всего деформация продолжает накапливаться, как если бы материал почти не разгружали. В других случаях имеет место интенсивный возврат при охлаждении. Такие свойства, первое из которых принято называть *деформацией ориентированного превращения*, второе – *аномальным возвратом деформации*, связывают с подрастанием возникших под нагрузкой кристаллов мартенсита – в случае деформации ориентированного превращения кристаллов положительной ориентации, а в случае аномального возврата – отрицательной ориентации [12]. Названные явления могут быть инициированы, в частности, ориентированными микронапряжениями.

Структурообразование – это процессы самоорганизации в неравновесных системах. Неравновесные состояния являются более высокоорганизованными, чем равновесные. Интенсивная пластическая деформация может приводить к возникновению неравновесных фаз. Изучению структурообразования при пластической деформации посвящен достаточно широкий круг работ, тем не менее, ряд вопросов остается далеким от полного разрешения, в частности, вопросы структурообразования в зонах контакта разнородных металлов в условиях градиентных полей напряжений, создаваемых при пластической деформации. Структурообразование при совместной пластической деформации двух разнородных металлов может быть связано с процессами аномально быстрого массопереноса. Такие процессы могут быть обусловлены движением нелинейных волн локализованной пластической деформации. В волнах пластической деформации происходит изменение молярного объема в зонах высокой концентрации напряжений [13]. В случае изменения молярного объема могут создаваться условия для переключения химических связей между атомами – ближайшими соседями. Остается еще много нерешенных проблем связи структурообразования на микроскопическом, мезоскопическом и макроскопическом уровнях. В работе Легана М.А. [14] анализируются различные варианты градиентных критериев разрушения, согласно которым сравнивать с пределом прочности материала нужно не максимальное, а нормальное напряжение, осредненное по размеру неоднородности материала, что подтверждает первое условие, выдвинутое Паниным В.Е. Структурным превращением никелида титана посвящено достаточно много работ [4–7, 15]. Однако, полученные результаты носят противоречивый характер.

Если говорить про строение нитинола, то можно сказать следующее. На рисунке 1.2 показана решетка *B2*. Синие шары – атомы никеля, красные – атом титана. При понижении температуры она становится нестабильна и превращается в менее симметричную. Все ребра меняют свою длину, а грани смещаются относительно друг друга и получается решетка *B19'* [16]. Сама последовательность структурных превращений показана на рисунке 1.3.

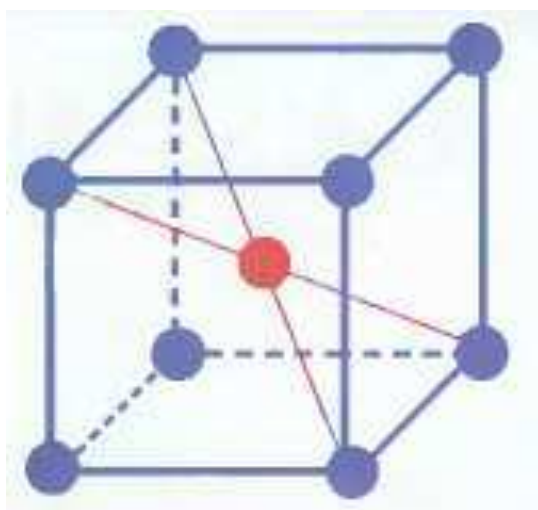


Рисунок 1.2 – Решетка никелида титана

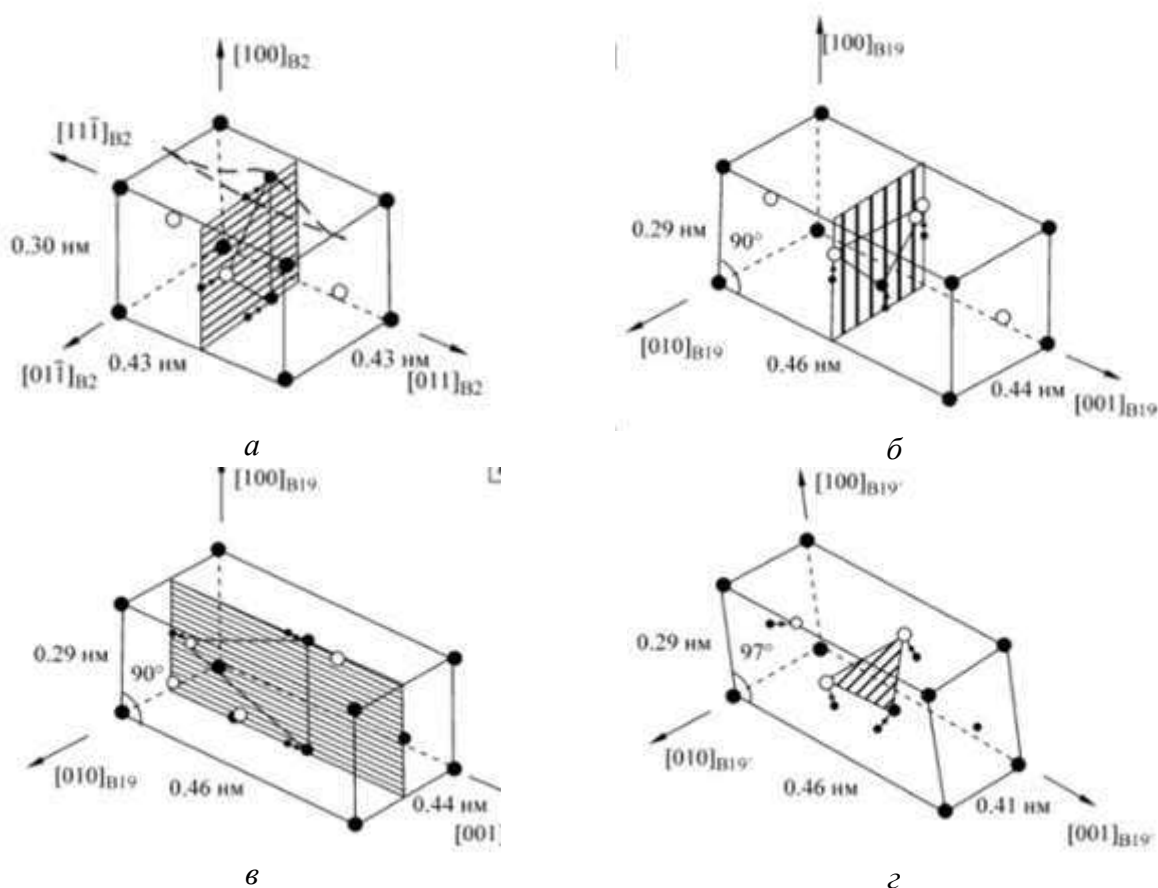


Рисунок 1.3 – Элементарные ячейки в сплаве Ni–Ti и их размерно-ориентационные соотношения:
а – B2; б, в – B19; г – B19'

Механизм этого перехода – сдвиговый. При высокой температуре в стали есть аустенит с ГЦК решеткой. При быстром охлаждении из аустенита выделяется метастабильный мартенсит с тетрагональной решеткой ОЦК. Атомы смещаются относительно друг друга на расстояния меньше межатомных и сохраняют всех своих ближайших соседей. Решетки аустенита и мартенсита разные и превращение приводит к внутренним напряжениям. Они разные из-за разных направлений различий решеток. Частица имеет асимметричную форму пластины, когда она достигает критической величины, то рвется когерентная связь решеток и появляется межфазная граница. Основной же принцип мартенситного превращения – каждый атом в результате превращения сохраняет своих соседей, лишь изменяя расстояние до них [17].

Как известно, мартенситное превращение – обратимое превращение. В отличие от стали, нитинол имеет только один способ обратного мартенситного превращения. Ключ к пониманию лежит через термоупругость и сверхупругость, о котором говорилось выше [11]. Аустенитное зерно разбивается на мартенситные фрагменты. Для того, чтобы все атомы зерна разом сдвинуть – раздвинуть нужно приложить большую силу. Тогда напряжение, порожденное одним фрагментом будет скомпенсировано другим противоположного знака, что снизит упругую

энергию сплава. Поэтому зарождающаяся частица мартенсита выбирает свою ориентировку чтобы лучше соответствовать полю напряжений. *Аккомодация напряжений* – результат этой разбивки частиц на области растяжения-сжатия. На практике обратимости деформации добиваются двумя способами: фазовое превращение, при охлаждении и нагреве и получение ЭПФ; фазовое превращение проводят с помощью внешней нагрузки, способной повысить температуру начала превращения на десятки градусов. Обратимая деформация, которую можно получить в хорошо подготовленном сплаве составляет 8–10 % [18].

На рисунке 1.4 представлена фазовая диаграмма Ni–Ti, а на рисунке 1.5 диаграмма магнетизма с границами магнитного превращения. Сплавы с содержанием больше 10 % являются не магнитными. Электронномикроскопическими и нейтронографическими исследованиями подтверждено наличие в сплаве Ni–Ti в исходном состоянии β -фазы сверхструктуры B2. Нарушение дальнего порядка не происходит вплоть до температуры плавления [19].

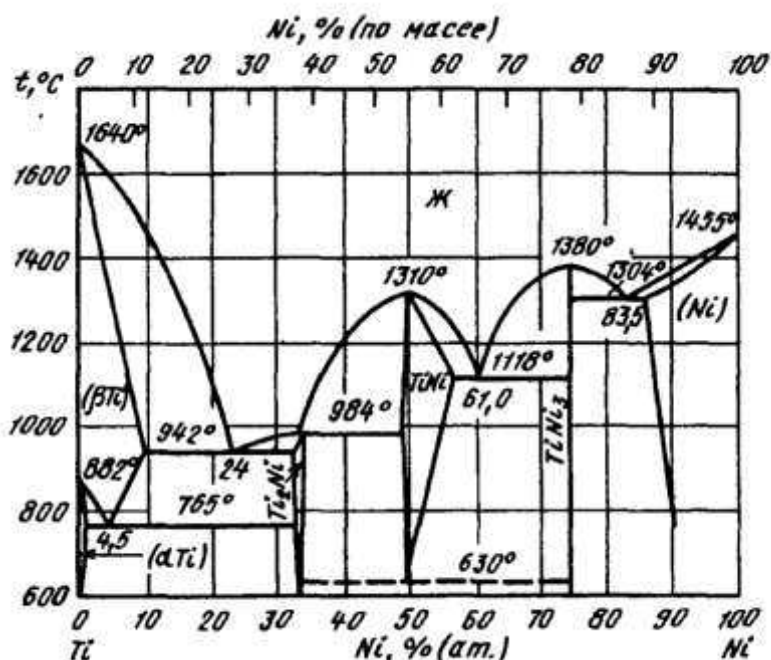


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма Ni–Ti

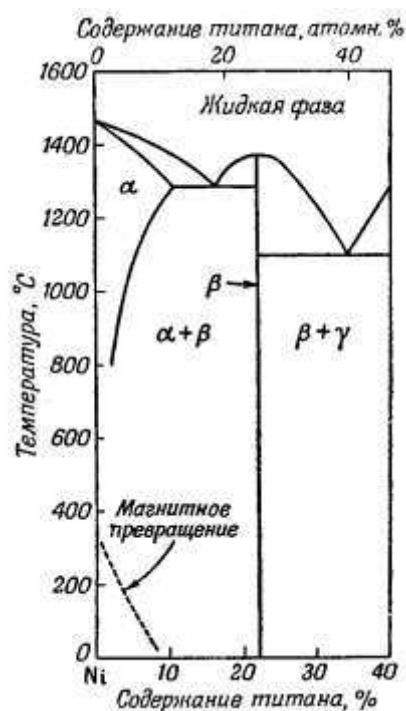


Рисунок 1.5 – Диаграмма фазовых равновесий системы Ni–Ti с областью магнитных превращений

Реальные сплавы на основе Ni–Ti всегда содержат примесные элементы внедрения: углерод, кислород, водород, азот. Они могут находиться в малом количестве в твердом растворе $B2$ -фазы или образовывать самостоятельные фазы внедрения. Образованные фазы $Ti_4Ni_2O_x$ возможно в сплавах Ni–Ti при наличии даже незначительного количества кислорода [20–22] и зависит от параметров кристаллизации сплава при выплавке, применения защитной атмосферы и температуры деформирования.

При понижении температуры сплава ниже определенного значения, зависящего от состава сплава, Ni–Ti испытывает термоупругое обратимое фазовое превращение аустенита в мартенсит. К настоящему времени считается, что сплавы на основе Ni–Ti могут испытывать мартенситные превращения двух типов: $B2 \rightarrow B19'$ и $B2 \rightarrow R$ (тригональная ромбоэдрическая структура) [23–24]. Мартенситное превращение может осуществляться в фазу $B19'$ в последовательности $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ [15, 25]. Последовательность зависит от разных факторов: состава, термической обработки, давления, деформации.

Мартенситная фаза в двойных сплавах на основе Ni–Ti имеет моноклинную элементарную ячейку с параметрами $a = 0,289$ нм, $b = 0,412$ нм, $c = 0,462$ нм, $\beta = 97^\circ$ и обозначается как $B19$ [12, 23, 26]. Элементарная ячейка R мартенсита описывается с параметрами $a = 9,03$ Å, $\alpha = 89,3^\circ$ [27], в гексагональном представлении $a = 0,734$ нм, $c = 0,528$ нм [23].

Автор [28] утверждает, что с помощью анализа канала мартенситных превращений в никелиде титана, проведенного методами теории групп, обобщили всевозможные варианты смещения атомов в данном канале.

Никель-титановые сплавы нашли широкое применение в медицине, авиационно-космической промышленности, робототехнике благодаря сочетанию таких свойств, как эффект памяти формы, низкая плотность, высокая коррозионная стойкость и многократный мартенситный переход. Если этот переход инициирован механическим воздействием, то имеют место фазовые превращения с образованием новых фаз, в том числе и магнитных, таких как Ti_3Ni_4 , Ni_2Ti_3 , Ti_2Ni [29]. Поначалу, как и положено нитиноловым деталям служили для военных целей – с их помощью в боевых самолетах соединяли различные трубопроводы, которые порой столь сильно переплетены, что к ним совершенно невозможно подобраться ни гаечным ключом, ни сварочным аппаратом. Нитиноловая муфта позволила решить эту проблему (пример – орбитальная станция "Мир", построенная в космосе). Но наибольшую пользу принесло использование муфт не для экзотических целей, а для народного хозяйства. Различные нефте-, водо-, газопроводы пролегают по нашей стране в огромных количествах, которые причем эксплуатируются в агрессивных коррозионных средах. Нитинол коррозии не подвержен, поскольку интерметаллиды принадлежат к наиболее коррозионностойким веществам, а квалификация установки муфты никакой, в отличие от сварки. Но на практике совершенно другая ситуация. Естественное недоверие к новой технологии и завышенная цена – основные причины не распространения этих нитиноловых муфт [17].

Основные применения никелида титана в биомедицине: это магнитная сепарация, создание биосенсоров, управляемая локальная гипертермия опухолей, целевая доставка препаратов, генотерапия, конструирование тканей. Здесь нитиноловые детали применяют, главным образом, для ремонта человеческого организма и исправления отдельных дефектов его строения. Прежде всего – это травматология. Ученые из Томска разработали комплекты нитиноловых фиксаторов для лечения переломов, которые не нужно потом снимать. Наибольшее распространение получили компрессирующие скобы и кольцевидные фиксаторы [30]. Берут нужный фиксатор и охлаждают его до $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$, тем самым переводя металл в мартенситное состояние. Затем выпрямляют ножки скобы, за счет чего общая длина увеличивается и вставляют ножки в заранее просверленные отверстия в костных отломках. Происходит нагрев с промывом рану горячим раствором, проявляется ЭПФ, сжимаются спинки скобки и сдавливаются костные отломки, происходит зашивка раны.

Еще из нитинола делают различные устройства для лечения зубов (скобы для зубов для лечения прикуса у детей, муфта для имплантатов зубов), спиральки для ремонта полостей человеческого тела. В человеческом организме есть много каналов — сосуды, трахея, желчные пути. Все они могут быть поражены болезнью, которая сужает канал. Чтобы его расширить, в канал специально вводят скрученную спиральку и доставляют ее к месту повреждения. После установки раскрученная спиралька раскручивается и фиксируется в сосуде, защищая его от возможного сдавливания [17].

1.2 Назначение Ni–Al и их структурообразование

Нимоники – жаропрочные никелевые сплавы, предназначенные для изготовления деталей газотурбинных двигателей, работающих при высоких температурах. Сплав относится к стареющему, упрочняемым термической обработкой. Обладают высоким сопротивлением пластической деформации и значительным электрическим сопротивлением. Температура плавления сплавов 1310–1390 °С (в зависимости от химического состава). Лучшие нимоники выдерживают рабочую температуру до 1000 °С. Сплавы достаточно хорошо поддаются горячей обработке давлением и в меньшей степени холодной обработке. Основу этих сталей составляет хромоникелевый аустенит с содержанием углерода 0,25–0,5 %. Изготавливаются в виде поковок, прутков, листов, труб и т.д. Впервые были разработаны в Великобритании фирмой "Монд никел компани" в 1941 году [31].

Жаропрочные сплавы – металлические материалы, обладающие высоким сопротивлением пластической деформации и разрушению при действии высоких температур и окислительных сред. Начало систематических исследований жаропрочных сплавов приходится на конец 1930-х годов – период нового этапа в развитии авиации, связанного с появлением реактивной авиации и газотурбинных двигателей (ГТД). Жаропрочные сплавы на основе никеля используются, как детали последних ступеней компрессора высокого давления и детали турбины (рис. 1.6) [32].



Рисунок 1.6 – Лопатка турбины

Помимо этого, из этих сталей, в зависимости от химического состава также изготавливают: диски, крепежные детали турбин, газопроводы, работающие при умеренных напряжениях с ограниченным сроком службы (табл. 1.2).

Жаропрочные сплавы на основе никеля, как правило, обладают сложным химическим составом. Он включает 12–13 компонентов, тщательно сбалансированных для получения необходимых свойств. Содержание таких примесей, как кремний (Si), фосфор (P), сера (S), кислород (O) и азот (N) также контролируется. Содержание таких элементов, как селен (Se), теллур (Te), свинец (Pb) и висмут (Bi) должно быть ничтожно малым, что обеспечивается подбором шихтовых материалов с низким содержанием этих элементов, т.к. избавиться от них в ходе плавки не представляется возможным. Эти сплавы обычно содержат 10–12 % хрома (Cr), до 8 % алюминия (Al) и титана (Ti), 5–10 % кобальта (Co), а также небольшие количества бора (B), циркония (Zr) и углерода (C). Иногда добавляются молибден (Mo), вольфрам (W), ниобий (Nb), тантал (Ta) и гафний (Hf). Добавки алюминия, титана или ниобия могут увеличивать сопротивление ползучести. В некоторых случаях образовывались хрупкие фазы, такие, например, как карбиды $M_{23}C_6$.

Таблица 1.2 – Назначение жаропрочных сплавов на основе никеля

Сплав ГОСТ 5632–72	Назначение	Рекомендуемая температура использования, °C	Температура интен- сивного окалинообразования, °C
ХН70ВМЮТ ХН70ВМТЮ	Лопатки газовых турбин, кре- пежные детали	750 850	1000
ХН80ТБЮ	Лопатки крепежные детали турбин	700	1000
ХН70МВТЮБ ХН70Ю ХН78Т	Листовые детали, газопро- воды, работающие в умерен- ных напряжениях с ограни- ченным сроком службы	850 1100 1100	1200 1200 1100
ХН75МБТЮ	Листовые детали турбин с ограниченным сроком службы	850	1050
ХН77ТЮР	Диски, лопатки турбин с ограниченным сроком службы	750	1050
ХН60ВТ	Листовые детали турбин с ограниченным сроком службы	1000	1100
ХН62МВКЮ	Лопатки, диски с длительным сроком службы	800	1080

Наиболее широкое применение в авиационных двигателях получили никелевые жаропрочные сплавы, из которых изготавливают рабочие и сопловые лопатки, диски ротора турбины, детали камеры сгорания и т. п. В зависимости от технологии изготовления никелевые жаропрочные сплавы могут быть литейными, деформируемыми и порошковыми. Наиболее жаропрочными являются

литейные сложнолегированные сплавы на никелевой основе, способные работать до температур 1050–1100 °С в течение сотен и тысяч часов при высоких статических и динамических нагрузках [33].

Композитные слоистые материалы на основе никеля и алюминия имеют возможность заменить жаропрочные никелевые сплавы в изделиях из конструкционных материалов, работающих в условиях усталости и динамических нагрузок при высоких температурах.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что наиболее перспективными высокотемпературными материалами являются алюминиды никеля Ni_3Al и $NiAl$ [34, 35]. Потенциальными областями применения сплавов на их основе могут быть как высокотемпературные детали авиационных ГТД, так и высокотемпературный крепеж, узлы литейных инжекторных установок, насосов, штампов, оснастка для литья алюминия, подшипники, нагревательные элементы и др. [35, 36].

Согласно оценкам экспертов, за период 1950–1980-х годов химические составы никелевых жаропрочных сплавов изменялись наиболее значительно за счет введения алюминия и замещающих его элементов в γ' фазе [37].

К основным фазам в жаропрочных сплавах относят:

- γ -фаза является матрицей с ГЦК решёткой (в твёрдом растворе этой фазы содержится большое количество Co, Cr, Mo, W);
- γ' фаза образует частицы преципитата (осаждения), имеющего также ГЦК решётку (основа этой фазы – Ni_3Al , эту фазу входят такие элементы, как Al и Ti, объёмная доля этой фазы, когерентной аустенитной матрице достаточно велика);
- карбиды (содержание углерода в сплавах относительно невелико (0,05–0,2 %), он соединяется с карбидообразующими элементами – Ti, Ta, Nb);
- зернограничная γ' -фаза (эта фаза образуется в виде плёнки по границам зёрен в процессе термической обработки);
- бориды, выделяющиеся по границам зёрен в виде редких частиц;
- фазы ТПУ (топологически плотно упакованные фазы), имеющие пластинчатую морфологию (эти фазы приводят к охрупчиванию материала и являются нежелательными) [31].

Преимущества: хорошая свариваемость, высокая жаропрочность, окислостойкость, жаростойкость, коррозионная стойкость, твердость.

Недостатки: экономичность, плохая обрабатываемость резанием, хрупкость.

Жаропрочность – способность конструкционных материалов работать под напряжением в условиях повышенных температур без заметной остаточной деформации и разрушения. Для количественной оценки жаропрочности проводятся механические испытания на ползучесть и длительную прочность из которых определяются такие характеристики как: предел длительной прочности (наибольшее механическое напряжение, которое выдерживает материал без разрушения при заданных температуре), длительности испытания и рабочей атмосфере; предел ползучести (напряжение, которое вызывает заданную скорость де-

формации за некоторое принятое время при данной температуре); время до разрушения при заданных напряжении, температуре и рабочей атмосфере. По структуре жаропрочные сплавы должны быть многофазными с прочными границами зёрен и фаз. В никелевых жаропрочных сплавах сказанное обеспечивается многокомпонентным легированием. При этом жаропрочность сплавов тем выше, чем больше объёмная доля упрочняющих фаз и чем выше их термическая стабильность, то есть устойчивость против растворения и коагуляции при повышении температуры. Но есть еще схожее свойство, как жаростойкость, которое тоже присуще этому сплаву, и для того, чтобы их не путать имеет смысл раскрыть и его [38].

Жаростойкость – сопротивление металла окислению при высоких температурах. Начальная стадия окисления – чисто химический процесс, однако, дальнейшее течение окисления — уже сложный процесс, заключающийся не только в химическом соединении кислорода и металла, но и диффузии атомов кислорода и металла через многофазный окисленный слой. При плотной плёнке скорость нарастания окалины определяется скоростью диффузии атомов сквозь толщину окалины, что в свою очередь зависит от температуры и строения окисной плёнки.

Повышение жаростойкости достигается главным образом введением в сталь хрома, а также алюминия и кремния, то есть элементов, находящихся в твёрдом растворе и образующих в процессе нагрева защитные плёнки оксидов.

ТО сплава нимоник, приводящая его в структурное состояние с максимальной жаропрочностью заключается в воздушной закалке с 1100–1200 °С и старении при 700–750 °С в течение 10–16 часов. После закалки этот сплав имеет структуру пересыщенного γ -раствора, небольшую прочность и высокую пластичность, допускающую глубокую штамповку, гибку, профилирование. Также после закалки сплав имеет следующие механические свойства $\sigma_b = 1000$ МПа, $\sigma_{0,2} = 600$ МПа, $\delta = 25$ %, $\psi = 28$ % (рис 1.7, табл. 1.3) [38, 39].



Рисунок 1.7 – Длительная прочность жаропрочных никелевых сплавов:
а – сплав ХН77ТЮР; б – сплав ХН70ВМТЮ

Таблица 1.3 – Механические свойства сплава ХН70ВМЮТ

T, °C	δ_B , МПа	$\delta_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KCU, кДж/м ²
20	1030	670	28	26	800
500	1020	640	27	23	900
600	970	600	23	18	900
650	990	600	20	23	850
700	890	580	16	27	900
750	710	580	14	28	850
800	570	500	17	34	1050
900	300	280	31	70	-
950	1140	120	49	74	-
1000	80	70	58	76	-

Фазовая диаграмма состояния двухкомпонентной системы «никель-алюминий» исследована достаточно подробно (рис. 1.8). Согласно ей, [40] в системе существует четыре промежуточных фазы (γ' -Ni₃Al, β -NiAl, β -Ni₂Al₃, β -NiAl₃), два твердых раствора и пять видов химических соединений (NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₅Al₃, Ni₃Al). В литературе отмечается, что при определенных условиях образуются фазы типа Ni₃Al₄ [41] и Ni₂Al₉ [42].

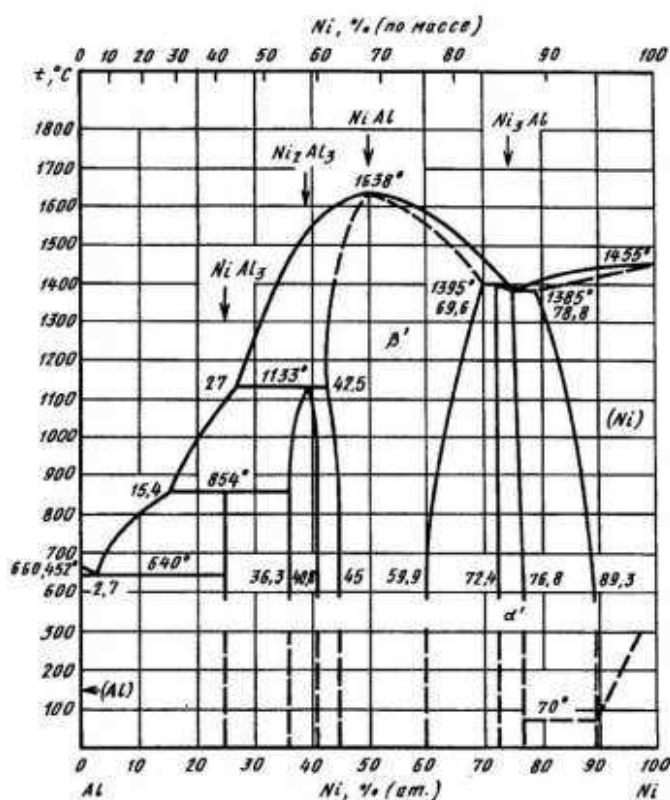


Рисунок 1.8 – Фазовая диаграмма Al–Ni

Фаза β -NiAl находится в равновесии с фазой γ' -Ni₃Al при температуре ниже 1395 °C и с фазой δ -Ni₂Al₃ при 1133 °C. Бета-твердые растворы на основе

Ni–Al образуют область гомогенности, расположенную между фазами на основе интерметаллидов Ni_2Al_3 и Ni_3Al и характеризуются достаточно широкой областью гомогенности от 43 ат. % до 70 ат. % (от 62 масс. % до 83,9 масс. %) никеля при температуре 1400 °C. Однако, с понижением температуры концентрационная область существования β -фазы сужается, сохраняясь вблизи стехиометрического состава от 45 ат. % до 60 ат. % (или от 64 масс. % до 76,5 масс. %) никеля.

Среди всех стабильных интерметаллидов системы Ni–Al только фаза NiAl_3 обладает строгим стехиометрическим составом. Остальные интерметаллидные соединения системы существуют в диапазоне концентраций. Интерметаллид NiAl_3 содержит 28,4 вес. % Ni и характеризуется орторомбической решеткой с элементарной ячейкой из 16 атомов с параметрами, $a = 6,6111 \text{ \AA}$, $b = 7,367 \text{ \AA}$, $c = 4,8116 \text{ \AA}$ [43, 44]. На участке диаграммы до 29 вес. % Ni интерметаллид NiAl_3 выделяется из жидкой фазы при охлаждении расплава [44]. При концентрации никеля более 29 вес. % фаза NiAl_3 образуется по перитектической реакции при температуре 854 °C.

Соединение Ni_2Al_3 обладает ромбоэдрической решеткой с параметрами, $a = 4,036 \text{ \AA}$, $c = 4,900 \text{ \AA}$ ($c/a = 1,214$), и отличается узкой областью гомогенности (от 36,3 до 40,8 ат. % Ni) [45]. Образование данной фазы происходит при температуре 1133 °C по перитектической реакции.

Фаза Ni_2Al_9 (η -фаза) представляет собой метастабильное интерметаллидное соединение, не образующееся в равновесных условиях. Данная фаза обладает моноклинной кристаллической решеткой с параметрами $a = 8,685 \text{ \AA}$, $b = 6,232 \text{ \AA}$, $c = 6,185 \text{ \AA}$, $\beta = 96,5^\circ$ [46]. Установлено, что соединение Ni_2Al_9 может формироваться на ранних стадиях диффузионного отжига слоистых композитов Ni–Al. На пример в многослойных материалах и биметаллах с прослойками нанометровых размеров образование фазы Ni_2Al_9 было зафиксировано при температурах 350–400 °C [47, 48].

Фаза Ni_5Al_3 обладает орторомбической решеткой с параметрами $a = 7,475 \text{ \AA}$, $b = 6,727 \text{ \AA}$, $c = 3,732 \text{ \AA}$ [49]. По данным источников [50, 51] параметры кристаллической решетки этого соединения составляют $a = 7,53 \text{ \AA}$, $b = 6,61 \text{ \AA}$, $c = 3,76 \text{ \AA}$. Фаза Ni_5Al_3 формируется путём превращения $\text{L}_{10} \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$ в процессе выдержки при температурах, не превышающих 700 °C.

Образование алюминида никеля Ni_3Al_4 возможно по схеме $\text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}_4$ в процессе длительной выдержки сплава, содержащего ~ 43 % Ni, при температуре ~ 580 °C [52]. Соединение Ni_3Al_4 обладает упорядоченной дефектной ОЦК решеткой Ni–Al с параметром $a = 11,408 \text{ \AA}$.

Соединение NiAl (β -фаза) характеризуется упорядоченной структурой типа $B2$, имеет ОЦК-решетку с параметром $2,87 \text{ \AA}$. В вершинах элементарной ячейки данного соединения располагаются атомы никеля, а в центре - атомы алюминия. Фаза плавится конгруэнтно при 1638 °C и характеризуется широкой областью гомогенности (от 45 ат. % до 59,5 ат. % Ni). Наибольший параметр решетки соединения Ni–Al соответствует составу 50/50. В соединении Ni–Al, пересыщенном никелем, замещение атомов алюминия никелем приводит к уменьшению параметра решетки. Обусловлено это тем, что атомный радиус никеля

меньше чем алюминия. Дефицит никеля в соединении Ni–Al приводит к образованию вакансий и формированию дефектной структуры, что также сопровождается уменьшением параметра кристаллической решетки [53]. Преобразования, происходящие в кристаллической решетке Ni–Al при изменении концентрации элементов, отражаются на прочностных свойствах сплавов.

При соотношении 50/50 микротвердость и предел прочности гомогенизированного сплава Ni–Al достигают минимальных значений (~ 2380 МПа и ~ 110 МПа, соответственно) [36, 54]. Однако при отклонении состава от стехиометрического в сторону алюминия (до 55 ат. % Al) значение твердости сплава возрастает на 25 %, предела прочности – на 50 %. Увеличение объемной доли никеля до 57,4 ат. % способствует росту уровня твердости примерно на 20 %. Причина этого связана с деформацией кристаллической решетки, происходящей при отклонении от стехиометрического состава [36].

Для поликристаллического интерметаллида Ni–Al, деформируемого при комнатной температуре, характерно хрупкое интеркристаллитное разрушение. При повышении температуры до 400 °С интерметаллид проявляет свойства пластичности. Тем не менее, отмечается, что моноалюминид никеля обладает приемлемым запасом пластичности даже при комнатной температуре. Твердорастворное упрочнение является основным способом повышения прочностных свойств фазы Ni–Al. Так, например, легирование гафнием в количестве 0,2 % сопровождается увеличением предела текучести соединения Ni–Al до 600 МПа. Добавки 5 % Cr, Ti, Zr повышают на 15–25 % предел прочности материала на изгиб при 1000 °С. Небольшие добавки титана и циркония способствуют также росту сопротивления ползучести [43]. Быстрое охлаждение пересыщенного никелем соединения Ni–Al от температур выше 1100 °С приводит к образованию упорядоченной мартенситной пластинчатой сверхструктуры типа $L1_0$ [50].

Интерметаллид Ni_3Al обладает ГЦК-решеткой и относится к сверхструктуре типа $L1_2$. В упорядоченной структуре $L1_2$ вершины куба заняты атомами Al, а атомы Ni располагаются в центре граней [53].

Отличительной особенностью соединения Ni_3Al является положительная температурная зависимость предела текучести, типичная для большинства суперсплавов со структурой $L1_2$. Предел текучести поликристаллов стехиометрического состава при комнатной температуре находится на уровне 50 МПа. Максимальное значение $\sigma_{0,2}$ (около 520 МПа) наблюдается при ~ 700 °С [54]. Изменение концентрации алюминия от 23,5 % до 26,5 % сопровождается ростом предела текучести при высоких температурах от 340 до 680 МПа [55]. С увеличением температуры от комнатной до ~ 520 °С уровень твердости соединения Ni_3Al возрастает от 2000 до ~ 3000 МПа и резко снижается при нагреве до 800 °С [54].

Нетипичное для большинства конструкционных материалов изменение предела текучести, наблюдаемого при повышении температуры, обусловлено особым механизмом перемещения дислокаций. В процессе скольжения сверхдислокация, движущаяся по плоскости $\{111\}$, расщепляется на две частичные дислокации. Одна из них в процессе разделения перемещается в другую плос-

кость скольжения, образуя таким образом заторможенный комплекс. С повышением температуры вероятность смещения частичных дислокаций в новые плоскости из-за термических колебаний, а, следовательно, вероятность образования заторможенных комплексов возрастает. При этом возрастает сопротивление деформации материала. При достижении 600 °С постепенно инициируется механизм скольжения по плоскости {100}, в результате чего предел текучести сплава снижается [56].

Для монокристалла Ni_3Al , деформируемого при комнатной температуре, характерны высокие (до 100 %) степени удлинения. Однако, в отличие от пластичного монокристалла, образцы из поликристаллического интерметаллида Ni_3Al обладают повышенной хрупкостью, что связано со сложностью аккомодации дислокационного скольжения [54].

На сегодняшний день разработан ряд методов, позволяющих повысить пластичность соединения Ni_3Al . Один из них основан на том, что для сплавов со сверхструктурой $L12$ характерны высокие скорости деформационного упрочнения. Это обстоятельство позволяет улучшать пластичность и прочностные свойства интерметаллида Ni_3Al методами холодной деформации или термомеханической обработки [56]. Эффективным способом повышения пластичности соединения Ni_3Al является также легирование бором [57, 58]. Бор сегрегирует по границам зерен, упрочняя их и увеличивая на 40–50 % относительное удлинение материала. Положительное влияние на пластичность фазы Ni_3Al оказывают также добавки циркония, гафния, хрома, марганца, железа [54].

Хорошо известной особенностью интерметаллического соединения $\text{Ni}-\text{Al}$ является изменение типа твердого раствора в пределах области гомогенности. Характерным признаком сплавов системы $\text{Ni}-\text{Al}$ является высокая энергия упорядочения: 0,76 эВ на связь [59]. Интерметаллид $\text{Ni}-\text{Al}$ и твердые растворы замещения на его основе обладают высокой степенью дальнего порядка, сохраняющейся во всей температурно-концентрационной области их существования вплоть до температуры плавления [59].

В решетке β -фазы избыточные (по отношению к стехиометрии) атомы никеля располагаются в подрешетке алюминия, в общем случае, неупорядоченно. Принимая во внимание очень высокую энергию упорядочения в системе $\text{Ni}-\text{Al}$, логично ожидать, что эти «избыточные» атомы должны стремиться к упорядоченному расположению в чужой подрешетке, упорядочение также должно наследоваться при охлаждении $B2$ -фазы мартенситом [60].

В отечественной практике материалы на основе алюминидов никеля находят ограниченное применение. Это связано главным образом с недостаточными сведениями о свойствах алюминидов, принципах их легирования [61], микроструктуре, а также о результатах опробования и внедрения в промышленность. Интерметаллиды $\text{Ni}-\text{Al}$ и твердые растворы на их основе были объектами многочисленных исследований. Алюминиды никеля имеют высокие температуры плавления и сопротивление окислению. Они более пластичны, чем керамические материалы, обладают хорошими технологическими свойствами при синтезе и плавлении в вакууме, имеют широкую область гомогенности, что позволяет их

направленно легировать с целью получения требуемых свойств. [62]. Главным недостатком алюминидов никеля является их повышенная хрупкость при комнатной температуре [36]. Причины хрупкости β -сплавов в системе Ni–Al объясняются совокупным действием следующих основных факторов, вклад которых зависит от состава и условий испытания сплавов: ограниченностью числа возможных систем скольжения, так как деформация осуществляется скольжением, главным образом, лишь по трем независимым системам, включающим направление $\langle 100 \rangle$; влиянием примесей на зернограницную хрупкость; высоким трением решетки при движении дислокаций, обусловленным характерной для интерметаллидов переходных металлов значительной направленной компонентой межатомной связи [63].

1.3 Мартенситные превращения

Мартенситное превращение – это превращение, при котором происходит изменение взаимного расположения составляющих фаз кристалл атомов путем их упорядоченного перемещения, причем относительные смещения соседних атомов малы по сравнению с межуатомным состоянием [64].

Перестройка кристаллической решётки в микрообластях обычно сводится к деформации её ячейки, и конечная фаза мартенситного превращения может рассматриваться как однородно деформированная исходная фаза. Величина деформации мала (примерно 1–10 %) и соответственно мал, по сравнению с энергией связи в кристалле, энергетический барьер, препятствующий однородному переходу исходной фазы в конечную. Необходимое условие мартенситного превращения, которое развивается путём образования и роста областей более стабильной фазы в метастабильной, – сохранение упорядоченного контакта между фазами. Упорядоченное строение межфазных границ при малости барьера для однородного фазового перехода обеспечивает их малую энергию и высокую подвижность. Как следствие, избыточная энергия, необходимая для зарождения кристаллов новой фазы (мартенситных кристаллов), мала и при некотором отклонении от равновесия фаз становится сопоставимой с энергией дефектов, присутствующих в исходной фазе. Поэтому зарождение мартенситных кристаллов происходит с большой скоростью и может не требовать тепловых флуктуаций.

Вследствие воздействия образовавшейся фазы на исходную фазу энергетический барьер для перемещения границы фаз существенно меньше, чем для однородного перехода; при небольших отклонениях от равновесия он исчезает – кристалл растет со скоростью порядка звуковой и без тепловой активации (превращение возможно при температурах, близких к абсолютному нулю).

Стремление к минимуму упругой энергии напряжений определяет морфологию, внутреннюю структуру и взаимное расположение мартенситных кристаллов. Новая фаза образуется в форме тонких пластинок, определенным образом ориентированных относительно кристаллографических осей. Пластины, как

правило, не являются монокристаллами, а представляют собой пакеты плоскопараллельных доменов – областей новой фазы, различающихся ориентировкой кристаллической решётки (двойники).

Интерференция полей напряжений от различных доменов приводит к их частичному уничтожению. Дальнейшее уменьшение упругих полей достигается образованием ансамблей из закономерно расположенных пластин. Таким образом, в результате мартенситного превращения образуется поликристаллическая фаза со своеобразным иерархическим порядком (ансамбли – пластины – домены) в расположении структурных составляющих.

Существенную роль при мартенситном превращении играют внутренние напряжения, возникающие из-за упругого приспособления кристаллических решёток, сопрягающихся по границам фаз. Поля упругих напряжений приводят к смещению точки равновесия взаимодействующих фаз относительно положения истинного термодинамического равновесия для изолированных, неискажённых фаз; соответственно, температура начала мартенситного превращения может значительно отличаться от температуры истинного равновесия.

Рост внутренних напряжений в процессе мартенситного превращения в определённых условиях приводит к установлению двухфазного термоупругого равновесия, которое обратимо смещается при изменении внешних условий: под действием механических нагрузок или при изменении температуры размеры отдельных кристаллов и их число изменяются. Представленная картина, которой достаточно полно отвечают мартенситные переходы в сплавах цветных металлов, обычно в той или иной мере искажена процессами пластической релаксации – рождением и перемещением дислокаций. Релаксация внутренних напряжений делает мартенситные переходы существенно необратимыми, между прямым и обратным превращением возникает значительный *гистерезис*. "Оседание" дислокаций на межфазных границах уменьшает их подвижность и увеличивает их энергию, соответственно растёт барьер для зарождения. Чем больше степень релаксации, тем при меньших отклонениях от точки истинного равновесия фаз может проходить превращение, но тем меньше его скорость и менее отчётливо проявляется закономерный характер продуктов превращения. В одном и том же материале, в зависимости от степени отклонения от точки истинного равновесия фаз и скорости релаксации, наблюдаются кинетически и структурно различные варианты превращения (быстрые "атермические" мартенситные превращения, изотермические мартенситные превращения, "нормальные", по кинетике подобные кристаллизации) [64, 65].

Мартенситные превращения в металлах и сплавах идут не только по определённым ориентационным схемам, которые можно представить, как плоские двумерные сетки. Трёхмерная модель может более полно описать особенности мартенситных превращений.

Кластер – группа атомов, объединение которых может рассматриваться как самостоятельная структурная единица, обладающая определёнными свойствами существенно изменяющихся при удалении или добавлении хотя бы одного атома. Одной из активно развивающихся концепций является концепция

кластерного моделирования трехмерных структур. Суть метода заключается в том, что полиморфное мартенситное превращение описывается не как относительное смещение плоских атомных сеток, а как реконструкция трехмерных координационных полиэдров, составляющих кристаллические структуры фаз-партнеров по фазовому превращению.

Превращение ОЦК–ГПУ может протекать через промежуточную конфигурацию, совпадающую с кристаллической структурой гексагональной ϵ -фазы [66], а сравнение модели с экспериментальными данными по ориентационным соотношениям при мартенситных превращениях и габитусным плоскостям мартенсита показало, что модель применима также и к сплавам, проявляющим эффект памяти формы.

Для объяснения механизма мартенситного превращения в сплавах Ni–Ti предложены кластерные модели на рисунке 1.9, 1.10. В зонах повышенной концентрации механических напряжений происходят кооперативные сдвиги и повороты как отдельных атомов, так и кластеров, связанных между собой в одну иерархическую систему. Модульная самоорганизация является результатом совместных перемещений атомных групп (кластеров). Известно превращение ГЦК аустенита в углеродистой стали в мартенсит ОЦК решетки. Алгоритм ГЦК сборки требует чередования кластеров (октаэдров и тетраэдров). Поворачивая и сдвигая кластеры, формирующие ГЦК решетку, можно объяснить образование кластеров ОЦК решетки. При этом межатомные расстояния изменяются незначительно. Мартенситное превращение из ОЦК в ГЦК происходит благодаря появлению вакансий в центре ОЦК ячейки. Тогда, сформировавшийся ГЦК кластер притянется в полость ОЦК решетки строго по размеру, а октаэдр станет центром зарождения и роста решетки.

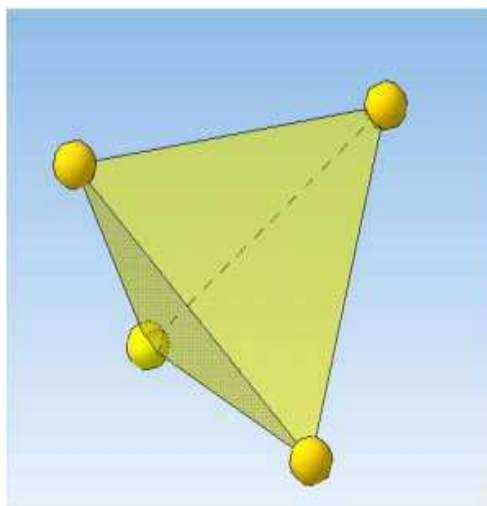


Рисунок 1.9 – Кластер модели тетраэдр

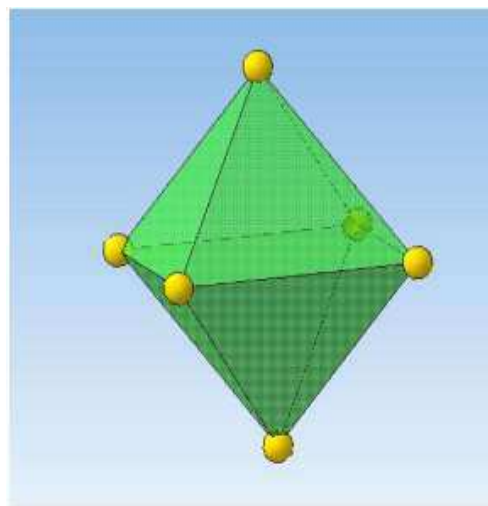


Рисунок 1.10 – Кластер модели октаэдр

При больших градиентах давления, которые возникают при пластической деформации и создают неравновесные условия, формируются промежуточные фазы. Об этом свидетельствует многочисленные экспериментальные данные в

литературе, показывающие, что плоскость (100) в ГЦК решетки при этом становится плоскостью (110) ОЦК. Впервые на эту особенность обратил внимание Бейн. И он создал свою схему мартенситного перехода, на что до сих пор ссылаются многие исследователи. Распространение поверхностных сдвигов в поликристалле по сопряженным направлениям не может происходить по механизму Бейна, поскольку одно из ребер Бейновской ГЦК решетки в 1,43 раза меньше остальных, что на деле не может реализоваться. К примеру, икосаэдрическая фаза является наиболее прочной к разрушению, ее присутствие резко увеличивает ударную вязкость (внутреннее сопротивление) стальных изделий.

Опираясь на кластерные модели, можно показать, как из ОЦК решетки через ГЦК фазу можно перейти в ГПУ решетку и в икосаэдр (рисунок 1.11). Возможность такого превращения была показана работами [67].

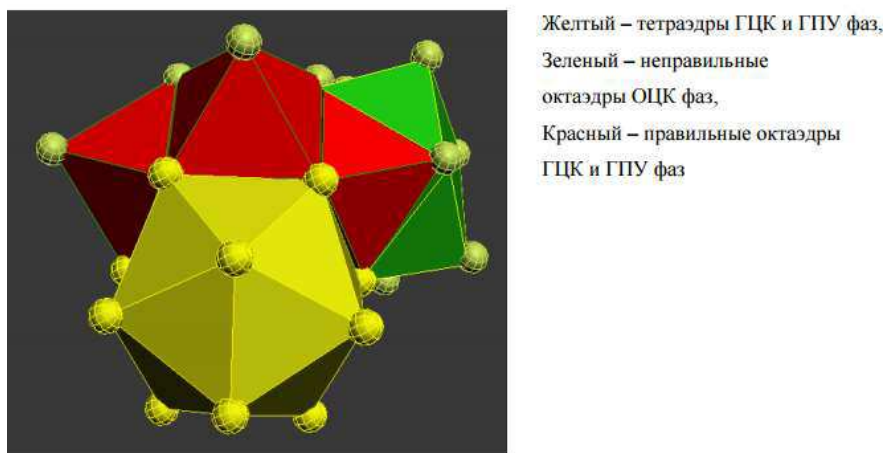


Рисунок 1.11 – Схема кластерной модели перехода из ОЦК в ГЦК и икосаэдрическую фазу

Предложенные кластерные модели позволяют получить все ориентационные соотношения, которые известны для мартенситных превращений из ГЦК в ОЦК, ГПУ и в икосаэдр.

1.4 Пластическая деформация

Деформация – изменение относительного положения частиц тела, связанное с их перемещением. Обычно деформация сопровождается изменением величин межатомных сил, мерой которого является упругое напряжение, и представляет собой результат изменения межатомных расстояний и перегруппировки блоков атомов.

Деформацию разделяют на упругую и пластическую. В основе упругих деформаций лежат обратимые смещения атомов металлов от положения равновесия; в основе пластических – необратимые перемещения атомов на значительные расстояния от исходных положений равновесия. При пластическом деформировании металла одновременно с изменением формы меняется ряд свойств, в частности, при холодном деформировании повышается прочность, уменьшается пластичность.

Природа пластической деформации может быть различной в зависимости от температуры, продолжительности действия нагрузки или скорости деформации. Деформирование твердых тел может привести к существенному изменению устойчивости кристаллических решеток к сохранению дальнего порядка расположения атомов. При больших нагрузках становится возможным возникновение очагов локального плавления. На это явно указывает зависимость температуры плавления от давления, описываемая уравнением Клапейрона-Клаузиуса. При неизменной приложенной к телу нагрузке деформация изменяется со временем, это явление называется *ползучестью*. С возрастанием температуры скорость ползучести увеличивается. Частными случаями ползучести являются релаксация и упругое последействие. Таким образом многообразие структур при пластической деформации может быть велико [68].

В настоящее время активно исследуются твердофазные превращения, которые могут иметь место при пластической деформации. Механическое воздействие формирует продукты механохимических реакций [68]. Высокие скорости физико-химических превращений инициируются нелинейными волнами локализованной пластической деформации, которые переносят энергию и массу. Для образования новых фаз в статических экспериментах требуется время (секунды, минуты, часы и более). При динамических нагрузках эти процессы завершаются за время порядка 10^{-5} – 10^{-7} с. Размеры частиц новой фазы могут достигать десятых долей миллиметров и более. При этом новая фаза, как правило, является неравновесной. Множество моделей структурообразования в градиентных условиях могут быть объединены в рамках схемы “сдвиг-поворот”, предложенные В.Е.Паниным [70].

1.5 Цель и задачи исследования

Процессы структурообразования при мартенситных переходах при пластической деформации в сплавах с памятью формы до сих пор являются предметом широких дискуссий. Многочисленные концепции структурообразования, основанные на представлениях о двумерных сдвигах в атомных сетках при фазовых превращениях, сталкиваются со значительными трудностями. Происходящие при мартенситных переходах процессы, на практике оказываются более сложными, чем это представлено в существующих ориентационных схемах мартенситных превращений и требуют привлечения новых моделей структурообразования, в частности – кластерных моделей.

На основании всего этого можно вывести цель и задачи исследования.

Целью данной работы является исследование магнитных свойств, микроструктуры и фазового состава сплава Ni–Al и Ni–Ti после пластической деформации.

Задачи:

1 Провести анализ литературы по технологии изготовления, составам, магнитным свойствам никелевых сплавов;

- 2 Исследовать микроструктуру, магнитные свойства и фазовый состав, выявить фазы, формирующие структуру Ni–Al и Ni–Ti;
- 3 Изучить особенности формирования ферромагнитных свойств Ni–Al и Ni–Ti

2 Образцы и методики исследования магнитных свойств

2.1 Образцы

Объектом исследования являются продукты твердофазных механохимических реакций, происходящих на разных стадиях пластической деформации в массивных образцах сплава ТН-20, в котором проходят мартенситные превращения и самопроизвольно создаются многослойные структуры на разномасштабных уровнях. Образцы Ni–Ti представляет собой монокристалл ТН-20 гомогенизированный, тонкий с ориентировкой $\langle 112 \rangle$. Размеры: ширина a – 1,2 мм; длина b – 20 мм; толщина c – 0,75 мм.

Химический состав сплава представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав ТН-20

Ni, %	Mo, %	Fe, %	Co, %	Cu, %	Al, %	Ti, %
49,0–50,5	0,5–1,25	0,5	0,2–0,3	0,1–0,2	0,05–0,1	49,0–50,5

Сплавы ТН-20 были изготовлены в АО «Ульбинский Metallургический завод» и поставлены в виде горячего проката (прутки) различных диаметров. Образцы получены были методом монокристаллического литья. Термообработка состояла из отжига и закалки в камерной электропечи до температуры отжига $950\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой в течении одного часа и охлаждении до комнатной температуры в печи. Закалка отожжённых образцов осуществлялась с температуры $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воду с предварительной выдержкой в печи в течении часа.

Образцы Ni–Al представляют собой сплав типа ХН75ВМЮ (ЭИ827) с разным содержанием легирующих элементов, представленным в таблице 2.2. Общий состав сплава представлен в таблице 2.3. Поликристаллический сплав был получен методом литья в изложнице. Отличия состава от эталонного: Ni вместо 65–77 % в исследованном сплаве 80 %. Al должно быть 4,3 %, по факту около 7 %. W должен быть около 5 %, по факту 1,3 %. Mo должен быть около 5,5 %, по факту нет. Все четыре образца примерно одного состава.

Таблица 2.2 – Составы образцов Ni-Al

	Химические элементы						
	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	W	Si
Образец 1	6,81	1,04	8,86	0,205	80,41	1,33	
Образец 2	7,09	0,80	8,80	0,21	80,86	1,38	0,22
Образец 3	7,13	0,8465	7,845	0,225	81,635	1,345	0,0765
Образец 4	6,445	0,856	9,265	0,3375	80,08	1,38	0,18

Таблица 2.3 – Химический состав сплава ХН75ВМЮ

Fe	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Ce	Mo	W	V	Al	B
до 5	до 0,1	до 0,4	до 0,4	65,72– 77,49	до 0,01	до 0,01	9–11	до 0,01	5–6,5	4,5– 5,5	до 0,7	4– 4,6	0,01– 0,02

ТО по ГОСТ: закалка 1200 выдержка 6–8 часов, охлаждение на воздухе, старение при 900-950 °С выдержка 8 часов, охлаждение на воздухе.

После получения образцов производилась интенсивная пластическая деформация на твердомере Бриджмена. Образцы после металлографической обработки были подвергнуты статическому растяжению до разрыва на разрывной машине WDW-5 (рис. 2.1). Растянутые образцы в области шейки утонялись с помощью фокусированного ионного пучка на установки FIB и ионного утонения в системе прецизионной ионной полировки PIPS 691.

Разрывная машина WDW-5 – испытательная машина, предназначенная для проведения статических испытаний и определения физических свойств материалов на осевое растяжение, сжатие, изгиб в рамках технических возможностей.

Основные частями машины являются нагружающее устройство и измерительные приборы (регистрируют усилие и деформацию). Испытание на растяжение является основным и наиболее распространенным методом контроля механических свойств металлов и проводятся в соответствии с требованиями ГОСТ 1497–84 [71]. Определение прочности металла производилось путем растяжения образцов определенной формы и размеров на электромеханической универсальной испытательной машине типа WDW-5 производства Китай, которая имеет точность класса 0,5. Это означает, что погрешность составляет не более 0,5 % от измеряемой величины. Скорость приложения нагрузки на исследуемые образцы достигала 20 мм/мин. Испытательная машина представляет собой жесткую напольную конструкцию в комбинации с новейшей технологией цифрового управления, что позволяет широко использовать для испытания металлических и композитных материалов в металлургической, машиностроительной и аэрокосмической промышленности.

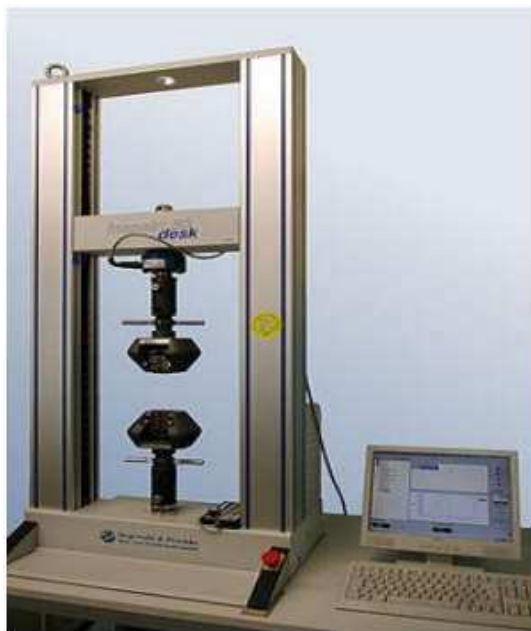


Рисунок 2.1 – Разрывная машина WDW–5

Известно, что для оценки механических свойств металлов и других конструкционных материалов необходимо измерять значения прикладываемой к образцу силы и пропорциональное этой силе относительное удлинение образца.

В разрывных испытательных машинах наиболее точным способом измерения удлинения образца являются навесные датчики деформации с тензорезисторными или индуктивными преобразователями, закрепляемые на определенном участке (базе) образца и регистрирующими удлинение образца на данной базе. Однако в силу конструктивных особенностей таких датчиков их пределы измерений весьма ограничены (в пределах 10 % от базы).

Затем с помощью метода электронной микроскопии проводились изучения и анализ полученной микроструктуры на микроскопе ТМ 3000 Hitachi. С помощью метода рентгено-структурного анализа исследованы образцы никелида титана и получены соответствующие рентгенограммы на рентгеновском *дифрактометре* фирмы "Bruker D8 Discover".

2.2 Методы

2.2.1 Получение микроструктуры на РЭМ

Настольный сканирующий электронный микроскоп ТМ 3000 на рисунке 2.2 чрезвычайно прост в управлении и имеет очень компактные размеры, что делает его идеальным для научных учреждений и мобильных лабораторий. Режим низкого вакуума позволяет исследовать непроводящие образцы без предварительного напыления проводящего слоя. Удобный графический пользовательский интерфейс и невероятная простота в обслуживании действительно делают этот прибор надежным помощником в решении аналитических задач в полевых усло-

виях. Для использования прибора не требуется специальной подготовки помещений и высокой квалификации персонала. Функции автоматической настройки фокуса и контраста позволяют начать работу сразу же после включения прибора. Возможность до оснащения микроскопа приставкой энергодисперсионного микроанализа существенно расширяет круг задач, решаемых прибором [72].



Рисунок 2.2 – Внешний вид микроскопа ТМ 3000

Компактный и гибкий сканирующий электронный микроскоп серии ТМ 3000 гарантирует высокое разрешение, качество изображения и увеличение. Они значительно превосходят по своим возможностям обычные оптические микроскопы (увеличение – до 30000 раз). Они были разработаны для быстрого получения результатов без специальной подготовки образцов и могут быть использованы во многих областях применения, в том числе в пищевой и фармацевтической промышленности, медицине, не говоря уже о «науке о жизни», изучении полимеров, материаловедении, технологии полупроводников и образовании.

Особенности:

- увеличение: от $20\times$ до $30000\times$;
- компактность: место на лабораторном столе – 80×50 см;
- простота в использовании.

Элементный анализ – *EDX*. Это рентгенолучевое устройство устанавливается внутри микроскопа ТМ 3000 для качественного и количественного анализа исследуемого образца. Может использоваться одна из двух систем – *QUANTAX 70* (Bruker) измеряет содержание химических элементов от бора (5) до америция (95), а *Swift ED 3000* (Oxford Instruments) – от бора (5) до урана (92). Результаты могут быть отображены в виде диаграммы, таблицы или в формате отображения.

Устройство сканирующего электронного микроскопа. Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследовалась структура поверхности разрыва массивных образцов Ni–Al, Ni–Ti.

В РЭМ изображение объекта формируется последовательно по точкам и является результатом взаимодействия электронного пучка (зонда) с поверхностью образца. Каждая точка образца последовательно облучается сфокусированным электронным пучком, который перемещается по исследуемой поверхности подобно сканированию электронного луча в телевизионных системах [73]. При

взаимодействии электронов зонда с веществом возникают ответные сигналы различной физической природы (отраженные и вторичные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, свет, поглощенный ток и пр.), которые используются для синхронного построения изображения на экране монитора. На рисунке 2.3 представлена схема образования вторичных сигналов под влиянием электронного зонда. Для формирования изображения не используется электронно-оптическая система. Изменение масштабов изображения осуществляется радиотехническими средствами.

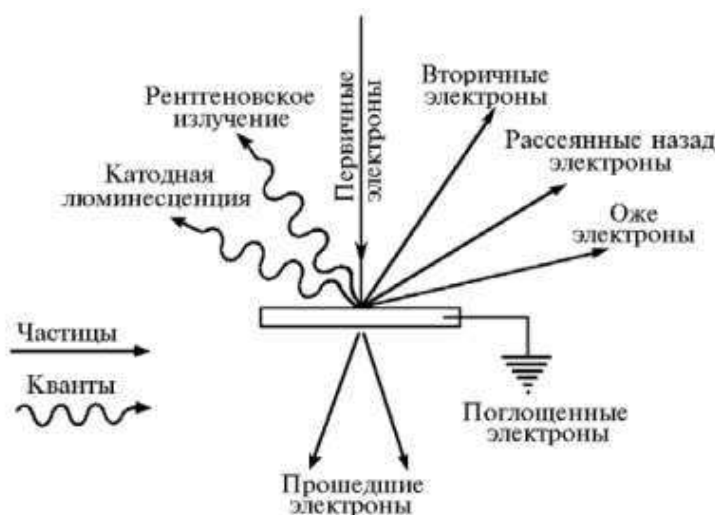


Рисунок 2.3 – Схема образования вторичных сигналов

Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором, так как при нормальном атмосферном давлении электронный пучок сильно рассеивается и поглощается, что делает невозможным его фокусировку. Поэтому рабочий вакуум в камере микроскопа – 10–5 тор или лучше. Схема основных узлов растрового микроскопа приведена на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Упрощенная схема РЭМ

Электронный пучок от источника электронов специальной конденсорной системой формируется в виде хорошо сфокусированного зонда и проходит через систему управляющих электродов или электромагнитов, которые перемещают пучок по поверхности образца по траектории, образующей растр, аналогичный телевизионному растру [74]. В результате взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца возникает ответная реакция, которая регистрируется соответствующими датчиками. Регистрируемый датчиками сигнал используется в дальнейшем для модуляции яркости электронного пучка в электронно-лучевой трубке монитора. Величина этого вторичного сигнала будет зависеть от физических свойств поверхности образца и может меняться от точки к точке. В результате на экране монитора образуется изображение поверхности образца, отображающее топографию соответствующего физического свойства исследуемого образца. Таким образом можно исследовать топографию неоднородностей дефектов и состояния поверхности: например, топологию поверхности (границы зерен, поры, трещины, неоднородности состава и др.) – в отраженных или вторичных электронах; распределение элементного состава по поверхности образца – в характеристическом рентгеновском излучении; распределение донорных или акцепторных центров – по величине поглощенного тока; топографию магнитной доменной структуры – во вторичных электронах.

2.2.2 Измерение намагниченности массивных образцов на торсионном магнитометре

Анизотропия – явление зависимости физических свойств от направления в твердом теле. Магнитная анизотропия представляет собой явление преимущественной ориентации спонтанной намагниченности ферромагнетика вдоль особых, характерных для данного магнетика, кристаллических осей. Это явление изменения спонтанной внутренней энергии ферромагнетика от ориентации спонтанной намагниченности.

Магнитокристаллическая анизотропия – это анизотропия, где внутренняя энергия отражает симметрию кристалла. Для измерения анизотропии и намагниченности широко применяют метод вращающих моментов. Он реализуется с помощью прибора — торсионного магнитометра-анизометра (рисунок 2.5). С помощью него производятся измерения магнитного момента, возникающего при вращении магнитного поля относительно положения ОЛН [75].

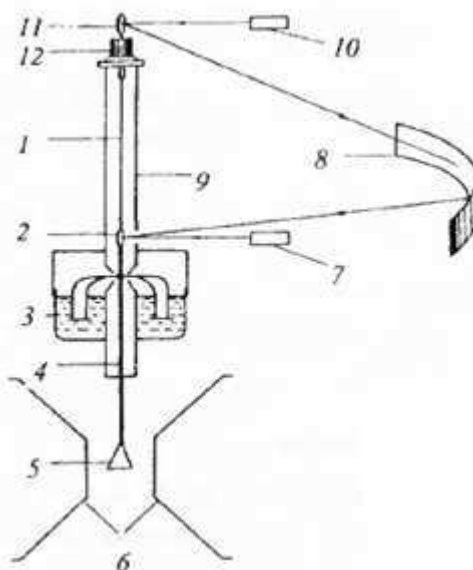


Рисунок 2.5 – Схема устройства магнитометра:

1 – измерительная нить; 2, 11 – зеркала; 3 – демпфер; 4 – стеклянный стержень;
5 – держатель образца; 6 – наконечники электромагнита; 7, 10 – осветители; 8 – шкала;
9 – труба; 12 – головка тензометра

Принцип работы: Вращающийся вокруг своей оси электромагнит создает поле напряженностью 16 кЭ. Положение образца фиксируется с помощью зеркала 2. Угол закручивания нити α определяется по отображению светового зайчика на измерительной шкале, отбрасываемого зеркалом 11. Расстояние от оси анизометра до шкалы 3 м. Демпферная жидкость – вакуумное масло. Измерительный элемент анизометра – вольфрамовая нить.

Сам метод состоит в том, что исследуемый образец, подвешенный на вертикальной нити помещают в магнитное поле H и измеряют угол закручивания нити с углом ψ при различных ориентациях поля относительно образца (рисунок 2.6). Это показывает измерение зависимости вращающего момента от направления намагниченности насыщения относительно ОЛН. Намагниченность занимает промежуточное значение и составляет уже угол θ с направлением поля H .

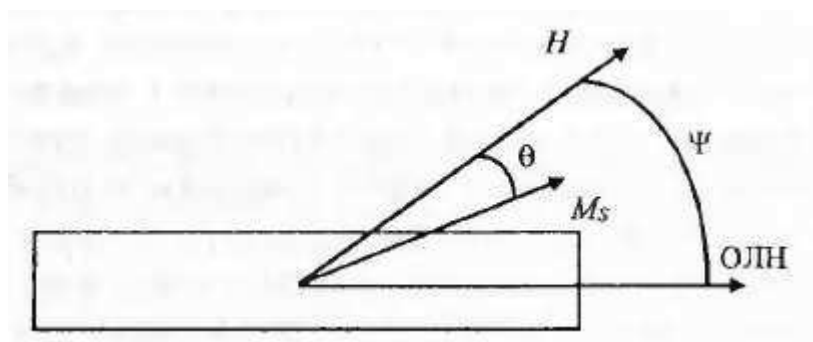


Рисунок 2.6 – Схема расположения пленки и магнитного поля

При условии, что система находится в равновесии будет выполняться следующее условие (2.1):

$$L_{\text{маг}} = L_{\text{крут}} = C\alpha, \quad (2.1)$$

где $L_{\text{крут}}$ – магнитный крутящий момент, Э;

C – постоянная прибора;

α – угол закручивания нити, °

Из этого условия можно сделать вывод, что процесс измерения сводится к определению $L_{\text{крут}}$, θ , ψ . Комбинация этих параметров позволяет получать из уравнения (2.1) линейную зависимость между ними (2.2):

$$\frac{\psi H}{L_{\text{крут}}} = \frac{1}{M_S V} + \frac{H}{2KV}, \quad (2.2)$$

Строя зависимости $\psi H / L_{\text{крут}} = f(H)$ (рис. 2.7), получают искомые значения M_S и K , зная объем образца V . При этом точка пересечения прямой с осью OY позволяет определить M_S , точка пересечения с осью OX дает значение поля анизотропии $H_k = 2K / M_S$.

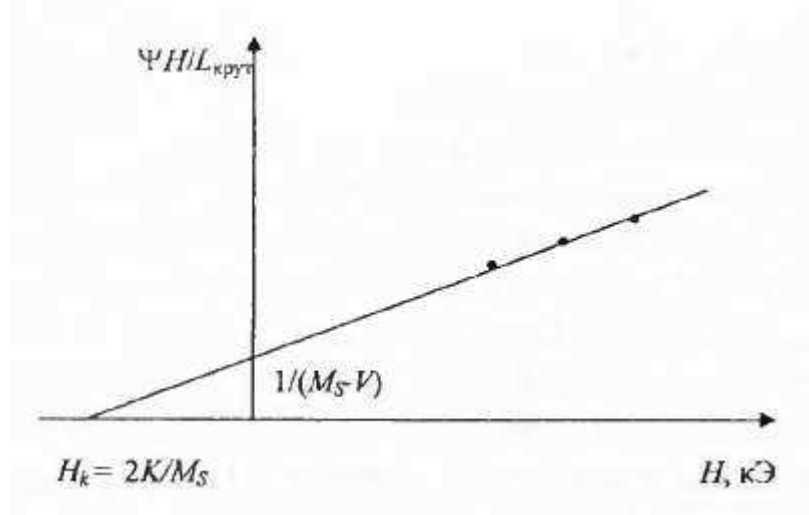


Рисунок 2.7 – График зависимости величины $\psi H / L_{\text{крут}}$ от поля

Из диаграммы фазовых равновесий следует (рис. 1.5), что ферромагнитное состояние сплава при комнатной температуре может быть реализовано только при содержании Ti не более 10 ат. %. Сплав, содержащий 50 ат. % не должен показывать кривую крутящих моментов. Появление ферромагнетизма в эквиа-томном сплаве Ni–Ti связано с выпадением фаз, обогащенных никелем [19]. Это происходит в процессе прямого и обратного мартенситных превращений, благодаря аномально быстрой диффузии, проходящей в процессе этих превращений. Крутящий момент записан с помощью следующей формулы (2.3):

$$L = MH \sin \theta, \quad (2.3)$$

где M – намагниченность;
 H – внешнее магнитное поле;
 θ – угол вращения магнита вокруг своей оси

Графики зависимости величины $\Psi H / L_{\text{крут}}$ от поля для разных значений намагниченности, константы перпендикулярной намагниченности, значение намагниченности будут представлены в третьей главе.

2.2.3 Рентгенофазовый анализ и расшифровка рентгенограмм монокристаллов

Каждый химический элемент обладает своим типом кристаллической решетки. Абсолютное большинство реальных металлов состоит из нескольких фаз. Образование твердого раствора не изменяет типа решетки растворителя, но изменяет межплоскостные расстояния и соответственно положение дифракционных максимумов, а при упорядочении и их интенсивность. Расшифровка качественного фазового состава и количественного соотношения разных фаз, определение типа и состояния твердых растворов, их возможной предельной концентрации являются наиболее распространенными материаловедческими задачами структурного анализа [76].

Цель: освоить принципы выбора метода фазового количественного анализа в связи с особенностями объекта.

Рентгенофазовый количественный анализ основан на определении интенсивности линии фаз в сравнении с интенсивностью линий эталонного образца методом подмешивания эталона. При одном и том же содержании определяемой фазы интенсивность ее линий изменяется в зависимости от среднего коэффициента поглощения лучей в образце.

Применение дифрактометра с монохроматором является необходимым условием для количественного анализа, поскольку для точного измерения интенсивности линий фазы необходимо значительное количество.

Основной задачей РФА является идентификация различных фаз в смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме. Когерентно рассеянные рентгеновские лучи интерферируют между собой, при этом дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения.

Целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний d и относительным интенсивностям I соответствующих линий на рентгенограмме. Для этого, согласно закону Брегга-Вульфа, необходимо определение углов отражения θ .

Рентгеновский дифрактометр состоит из источника рентгеновского излучения, рентгеновского гониометра, в который помещают исследуемый образец,

детектора излучения и электронного измерительно-регистрирующего устройства. Детектором в рентгеновском дифрактометре служит не фотоплёнка, как в рентгеновской камере, а счётчики квантов (сцинтилляционные, пропорциональные, полупроводниковые счётчики, счётчики Гейгера-Мюллера). По сравнению с рентгеновскими камерами рентгеновский дифрактометр обладают более высокой точностью, чувствительностью, большей экспрессностью. Рентгеновским дифрактометром управляют благодаря ЭВМ. Полученные данные, поступают на обработку туда же. Рентгеновский дифрактометр можно использовать для различных рентгеноструктурных исследований, заменяя приставки к гониометрическому устройству. В больших лабораториях применяются специализированные дифрактометры, предназначенные для решения какой-либо одной задачи рентгеноструктурного анализа.

Дифракция электронов, рассеянных кристаллической решеткой, так же как дифракция рентгеновских лучей, описывается уравнением Вульфа-Брэгга. Однако, учитывая малость длины волны и, следовательно, малость углов θ , это уравнение можно записать в виде (2.4):

$$r = \frac{\lambda L}{dhkl}, \quad (2.4)$$

где r – расстояние от рефлекса до следа первичного пучка;

L – расстояние от образца до фотографической пластинки, мм;

λ – длина волны излучения

Если объект состоит из множества беспорядочно ориентированных кристаллов, дифрагированные электроны образуют конус лучей, пересекающих экран по кольцу, радиус которого измеряя r , легко найти межплоскостное расстояние по формуле (2.5):

$$dhkl = \frac{\lambda L}{r}, \quad (2.5)$$

Этой формулой пользоваться тяжело, поскольку λ и L не поддаются точному определению. Практически удобно калибровать прибор по дифракционной картине для какого-либо известного вещества при данной длине волны (то есть при данной скорости электронов или данном ускоряющем напряжении).

Калибровка сводится к построению диаграммы зависимости диаметра дифракционных колец от межплоскостных расстояний или к определению постоянной прибора по формуле (2.6):

$$C = \lambda L, \quad (2.6)$$

Точность определения периодов кристаллической решетки по электронограмме невелика по сравнению с точностью, достигаемой в рентгеноструктурном анализе. Преимуществом электронографии является то, что в связи с мало-

стью длины волны и сильным взаимодействием электронов с веществом электронографическим анализом можно получить резкие и интенсивные рефлексy при меньших размерах кристалликов и при меньшем количестве вещества, чем это возможно в рентгенографии. Вместе с тем эти обстоятельства приводят к высоким требованиям чистоты объекта: тончайшие загрязнения на поверхности объекта могут дать собственную дифракционную картину. Если длина волны мала и объекты имеют мозаичное строение, то можно получить богатую дифракционную картину при любых ориентировках образцов.

Интенсивность интерференционных максимумов при дифракции электронов обычно настолько велика, что позволяет визуальнo на флюоресцирующем экране наблюдать дифракционную картину. Чаще всего задачами электронографического анализа являются те же задачи, которые решаются и в рентгеноструктурном анализе: определение кристаллической структуры, проведение фазового анализа, определение текстуры ориентировок.

Методы электронографии обычно используют для структурного анализа очень тонкие пленки (толщиной порядка 0,01 мкм) и порошки, а также поверхностные слои массивных образцов. В соответствии с этим существуют два метода работы: "на просвет" и на "отражение". В связи с очень сильным взаимодействием электронов с веществом съемку на отражение проводят в пучке электронов, скользящем вдоль поверхности объекта. При этом наиболее вероятным является рассеяние электронов на мельчайших выступах поверхности объекта. В случае травленных шлифов гетерогенных сплавов преимущественное вытравливание одной из фаз может привести к тому, что на электронограмме возникнет система линий только одной фазы даже при малом содержании этой фазы в объеме образца.

У. Л. Брэгг показал, что поглощение и испускание рентгеновских лучей кристаллами с математической точки зрения эквивалентно отражению света от параллельных плоскостей. Допустим, что рентгеновские лучи с длиной волны λ падают на поверхность кристалла под углом падения α . Длина пути рентгеновского луча, который отражается от верхнего слоя атомов кристалла (путь А на рисунке 2.8), меньше, чем у рентгеновского луча, который отражается от второго слоя атомов (путь В). Для того чтобы две испускаемые волны имели одинаковую фазу и усиливали друг друга, длина их пути должна отличаться на целое число длин волн [77].

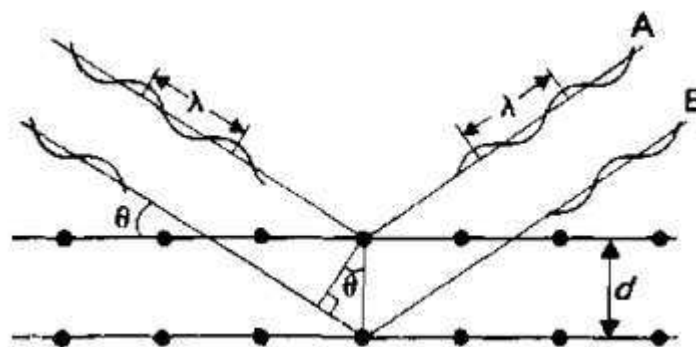


Рисунок 2.8 – Схема поглощения и испускание рентгеновских лучей

Эту разность можно записать как $n\lambda$, где n – целое число, а λ – длина волны рентгеновских лучей. Таким образом, угол отражения рентгеновских лучей должен быть связан с расстоянием d между двумя слоями атомов в кристалле соотношением.

Условие Вульфа-Брэгга определяет направление максимумов дифракции упруго рассеянного на кристалле рентгеновского излучения. Выведено в 1913 независимо У. Л. Брэггом и Г. В. Вульфом и имеет вид формулой (2.7):

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2.7)$$

где d – межплоскостное расстояние;
 θ – угол скольжения (брэгговский угол);
 n – порядок дифракционного максимума;
 λ – длина волны

2.2.4 Получение и исследование петель гистерезиса массивных образцов на индукционном петлескопе

Как уже говорилось, магнетик находится в двухмерном состоянии. Из этого следует, что при намагничивании образца размагниченность в направлении нормали к плоскости превышает размагниченность в самой плоскости. Другой особенностью является возможность искусственно создания магнитной анизотропии. В результате этого, в образце возникает ОЛН, параллельно которой стремиться установиться вектор намагниченности. Ось, лежащая в плоскости образца и перпендикулярна ОЛН называется ОТН. Одноосную анизотропию можно охарактеризовать величиной энергии E_k , требуемой для отклонения вектора намагниченности в плоскости ТМП на угол α от ОЛН устойчивого равновесия по формуле (2.8):

$$E_k = K \sin^2 \alpha, \quad (2.8)$$

Эффект анизотропии эквивалентен наличию внешнего магнитного поля H_k , которое удерживает вектор намагниченности M в состоянии устойчивого равновесия (2.9):

$$H_k = 2K/M, \quad (2.9)$$

где H_k – поле анизотропии

Ферромагнитные тела в намагниченном состоянии состоят из доменов – мест спонтанной намагниченности. В 1946 г. Киттель показал, что при уменьшении толщины ферромагнитного слоя образца до критической, этот образец становится однодоменным по всей толщине. Это лежит в основе перемангничивания. Перемангничивание способом когерентного вращения намагниченности, при котором локальные магнитные моменты одновременно поворачиваются в сторону внешнего магнитного поля, позволяет получить очень малые времена перемангничивания [76]. С учетом рассмотренных особенностей можно рассмотреть форму петли гистерезиса при квазистатическом перемангничивании.

Магнитный гистерезис (греч. отстающий) – зависимость вектора намагничивания и вектора напряженности магнитного поля в веществе не только от приложенного внешнего поля, но и от предыстории данного образца (рис. 2.9). Магнитный гистерезис обычно проявляется в ферромагнетиках и им же объясняется существование постоянных магнитов (материал с высокой остаточной индукцией, сохраняющее состояние намагниченности в течение длительного времени). Явление гистерезиса наблюдается также и при вращении образца, что соответствует задержке в изменении направления M с изменением направления H . Теория явления гистерезиса учитывает конкретную доменную структуру и ее изменения в ходе намагничивания и перемангничивания. Эти изменения обусловлены смещением доменных границ и ростом одних доменов за счет других, а также вращением вектора намагниченности в доменах под действием внешнего магнитного поля.

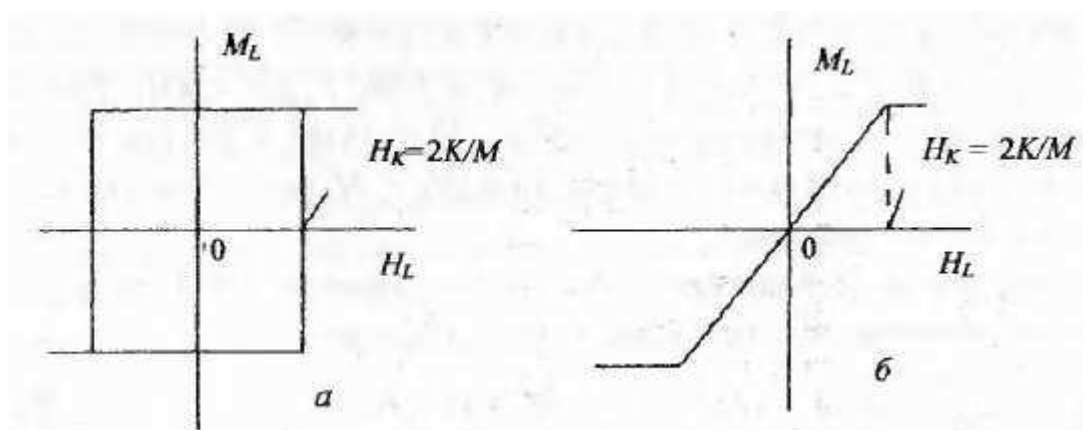


Рисунок 2.9 – Формы петель гистерезиса при изменении угла α :
 a – перемангничивание вдоль ОЛН; b – перемангничивание в направлении ОТН

Квазистатическое перемагничивание – перемагничивание в переменных полях, когда вектор намагниченности следует за изменением внешнего магнитного поля без запаздывания.

Модель однородного вращения намагниченности: пусть вектор намагниченности M расположен под углом α к ОЛН, а приложенное внешнее магнитное поле H имеет проекции на оси ОЛН и ОТН соответственно H_L и H_T (рисунок 2.10).

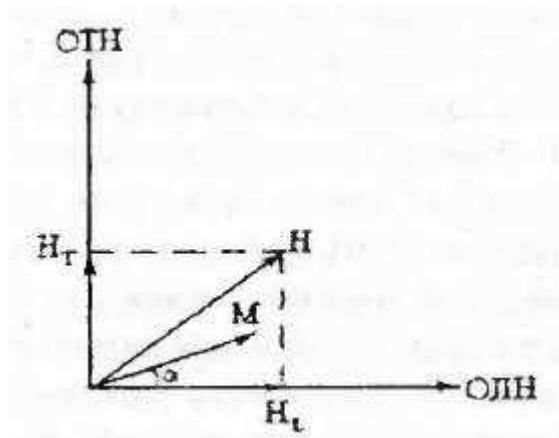


Рисунок 2.10 – Ориентация намагниченности

Полная энергия системы складывается из энергии одноосной анизотропии E_k и энергии внешнего магнитного поля E_H , по формуле (2.10)

$$E_H = -HM = -HLM\cos\alpha - H_T M\sin\alpha, \quad (2.10)$$

Знак минус указывает на то, что внешнее поле выводит из равновесия вектор M . Равновесие наступает, когда момент вращения равен 0.

При значении $H_T > H_k$ имеются два состояния равновесия вектора M в направлении ОТН, которые поддерживаются приложенным полем. Если $H_T = 0$, то под действием энергии анизотропии M поворачивается в направлении ОЛН.

При значении $H_T < H_k$ намагниченность в направлении ОТН $M_T = M \sin \alpha = MH_T / H_k$. Таким образом $M_T = f(H)$ представляет собой линейно изменяющуюся функцию при значении $H_T < H_k$. Величина H_k — это поле, которое нужно приложить в направлении ОТН, чтобы скомпенсировать действие анизотропии.

Аналогично можно найти $M_L = f(H_L)$. Эта зависимость представляет собой квадратную петлю (рис. 2.11). Пока поле H_L не достигло критического значения H_k , вектор намагниченности будет в первоначальном положении и при $H_L > H_k$ вектор M поворачивается на 180° к положению нового минимума энергии. При изменении угла от 0 до $\pi/2$ видно переход петли к виду, представленный на рисунке 2.11, б.

Характер перемагничивания пленок хорошо описывается с помощью модели однородного вращения, т.к. диапазон пленок очень обширен (от изотропных до анизотропных), то можно получать петли различных форм.

Коэрцитивная сила – значение напряженности магнитного поля, необходимое для полного размагничивания ферромагнитного вещества. Саму коэрцитивную силу стоит рассмотреть на примере петли гистерезиса тонкой пермаллоевой пленки. При перемагничивании ее вдоль ОЛН разворот вектора M происходит в некоем поле H_C , которое по величине меньше, чем H_k . Так поле H_C и является коэрцитивной силой. Это поле показывает, что пленка перемагничивается процессом смещения границ намагниченности, а не ее вращением.

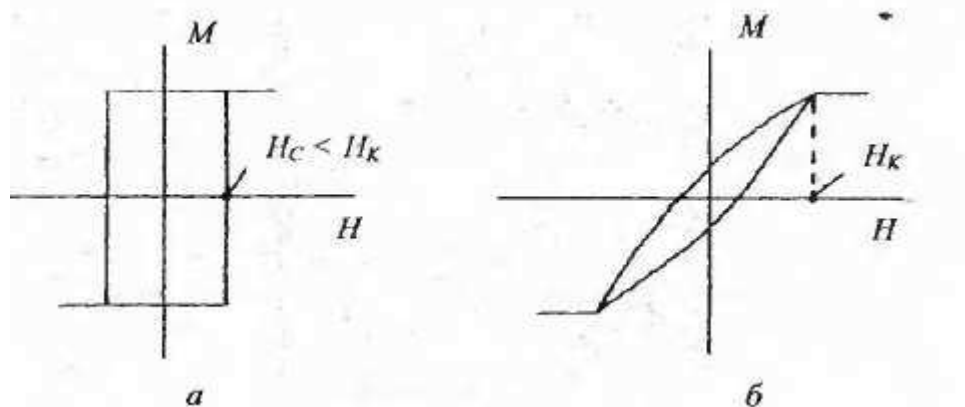


Рисунок 2.11 – Петли гистерезиса для пермаллоевых пленок

При перемагничивании вдоль оси ОТН (рис. 2.11, б) наблюдается раскрытие петли. Это связано с появлением смещения границ. Сам процесс происходит за большее время, чем процесс вращения вектора намагниченности.

Особенности петель гистерезиса заключается в различных видах неоднородностях самой пленки. Эти неоднородности вызваны микро- и макронапряжениями, неоднородностью химического состава – ликвация, кристаллографической анизотропией. При этом разброс локальных значений H_k называют амплитудной дисперсией, а отклонение от осей анизотропии – угловая дисперсия.

Описание установки: Индукционный метод измерения петель гистерезиса реализуется с помощью прибора, называемого петлескопом (рис. 2.12). С его помощью можно видеть изменение намагниченности от направления приложенного поля на экране осциллографа. Усилитель мощности питает переменным током катушки Гельмгольца, создающее перемагниченное поле. Ток в цепи измеряется методом эталонного сопротивления. Напряжение усиливается и подается на пластины горизонтальной развертки осциллографа. Изменение магнитного потока индуцирует напряжение в съемной катушке. Одновременно возникает гораздо большее напряжение помехи, обусловленное индуктивной связью перемагничивающей и съемной катушек. Помеха компенсируется катушкой, аналогично съемной. При полной компенсации сигнал на входе зависит от магнитного потока в пленке.

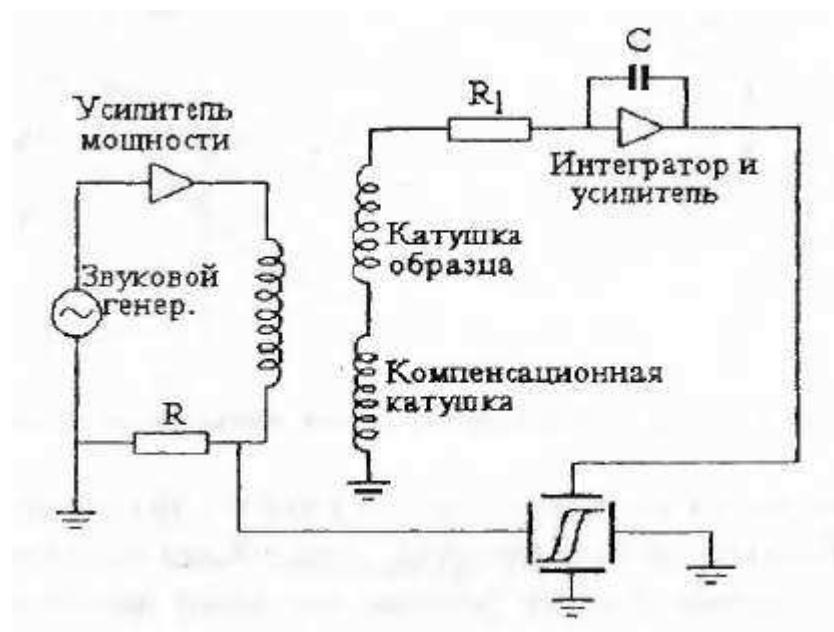


Рисунок 2.12 – Блок-схема петлескопа

На выходе сигнал пропорционален, и он поддается на интегрирующую цепочку и после усиления на клеммы вертикальной развертки осциллографа. На практике используют частоты от 50 Гц до 1 кГц. Это связано с тем, что при частотах выше этих происходит отставание изменения проекции намагниченности пленки от изменения перемещающего поля — искажение петли, а ниже присутствует высокий уровень шума и сильный фазовый сдвиг усилителей и интеграторов.

Графики петель гистерезиса, ее описание, величины H_C , поля анизотропии H_k будут представлены в третьей главе.

3 Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается:

- применением современных методов исследования в физике конденсированного состояния: просвечивающая и растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, прецизионные методы рентгеноструктурного анализа, магнитометрические методы [78];
- сопоставлением полученных результатов с современными данными других авторов

3.1 Структурообразование в массивных образцах никелевых сплавов, подвергнутых пластической деформации

3.1.1 Исследование системы образцов Ni–Ti

3.1.1.1 Исследование микроструктуры

Исследование микроструктуры проводился с помощью ПЭМ и на рисунке 3.1 приведено электронно-микроскопическое изображение микроструктуры никелида титана, подвергнутого пластической деформации. На рисунке 3.2 дифракционная картина тонкой фольги с участка линзовидного кристалла после пластической деформации. На микроструктуре видно, что черные полосы – это экзистенционный контур. Гофрированная поверхность после применения пластической деформации. На дифракционной картине показано множество линзовидных кристаллов с изгибными контурами. Изгибные контуры линзовидных кристаллов указывают на большое искажение кристаллической решетки. Кривизна кристаллической решетки происходит за счет больших смещений атомов.

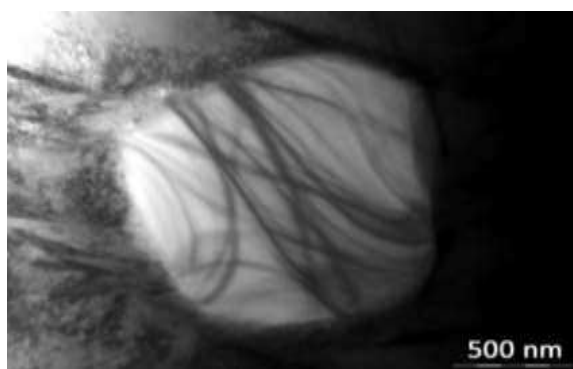


Рисунок 3.1 – ЭМ изображение микроструктуры ТН-20, после пластической деформации

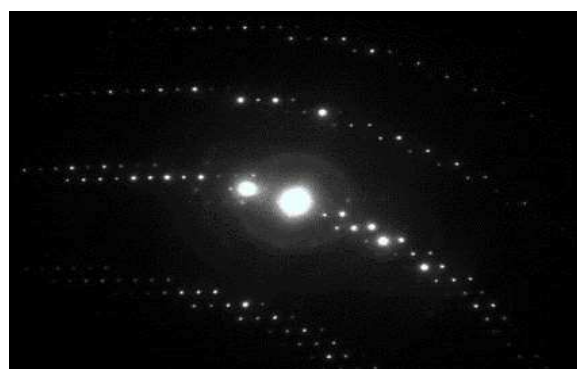


Рисунок 3.2 – Электронограмма с участка линзовидного кристалла

Согласно работам В.Е. Панина [79, 80] зарождение фазы мартенсита деформации в сплавах происходит на деформационных дефектах. Автор описывает деформируемое твердое тело как многоуровневую нелинейную иерархически

организованную систему. Считается, что среди сильно возбужденных структурных состояний в деформированном кристалле разрешено новое структурное состояние. Изменение межатомного расстояния вызывает возникновение бифуркационных минимумов потенциала частиц. С увеличением степени пластической деформации, трансляционная инвариантность постепенно уменьшается.

Превышение предела текучести генерирует волну пластической деформации [80]. Волна пластической деформации состоит из одного продольного и двух поперечных мод, так что любой сдвиг создает поворот. Такое вращение облегчается, если твердое состояние становится жидкоподобным, как это показано в работе Головнева [81]. В структуре волны плотности формируются необратимые изменения в жидкой фазе. Согласно А.И. Шальникову, [82] жидкоподобная металлическая фаза состоит из кластеров, если температура системы выше 4К.

Из этого можно сделать вывод, что с искривлением кристаллической решетки под действием ударной нагрузки, возникают ферромагнитные фазы и с понижением симметрии решетки появляются ферромагнитные свойства. В качестве подтверждения этого вывода на рисунке 3.3 представлено наглядное нарушение сплошности порядка атомов (по примеру при условии приложения нагрузки сверху) [83].

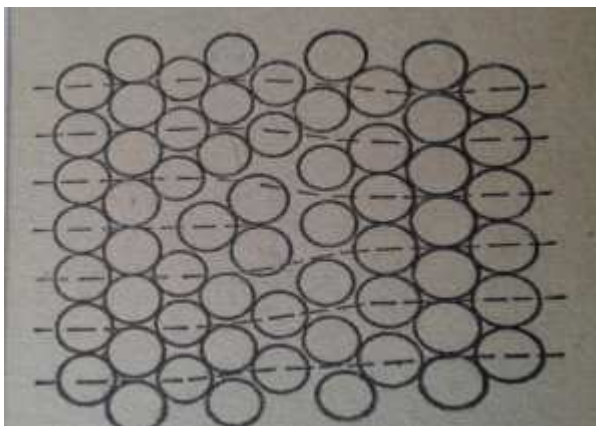


Рисунок 3.3 – Нарушение правильного порядка атомов

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования показали, что метод импульсной лазерной абляции позволяет получать наночастицы никелида титана, обладающие уникальными магнитными свойствами и являющиеся перспективным материалом для разработки новых нано-технологий.

Исследование фазовых состояний Ni–Ti показаны на рисунке 3.4, 3.5. Это результаты рентгеноструктурного анализа монокристалла никелида титана в виде дифракционных картин, полученных на рентгеновском дифрактометре фирмы "Bruker"

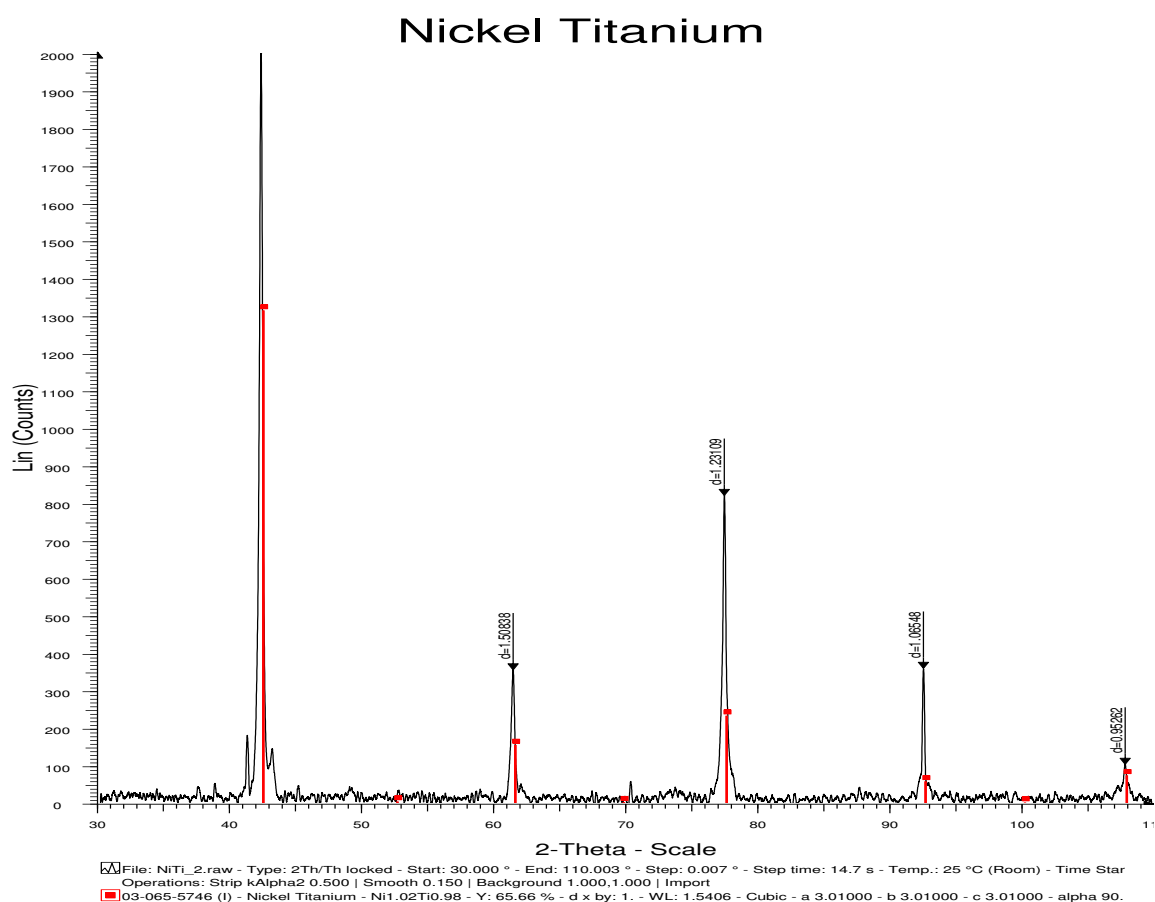


Рисунок 3.4 – Рентгенограмма не деформированного никелида титана

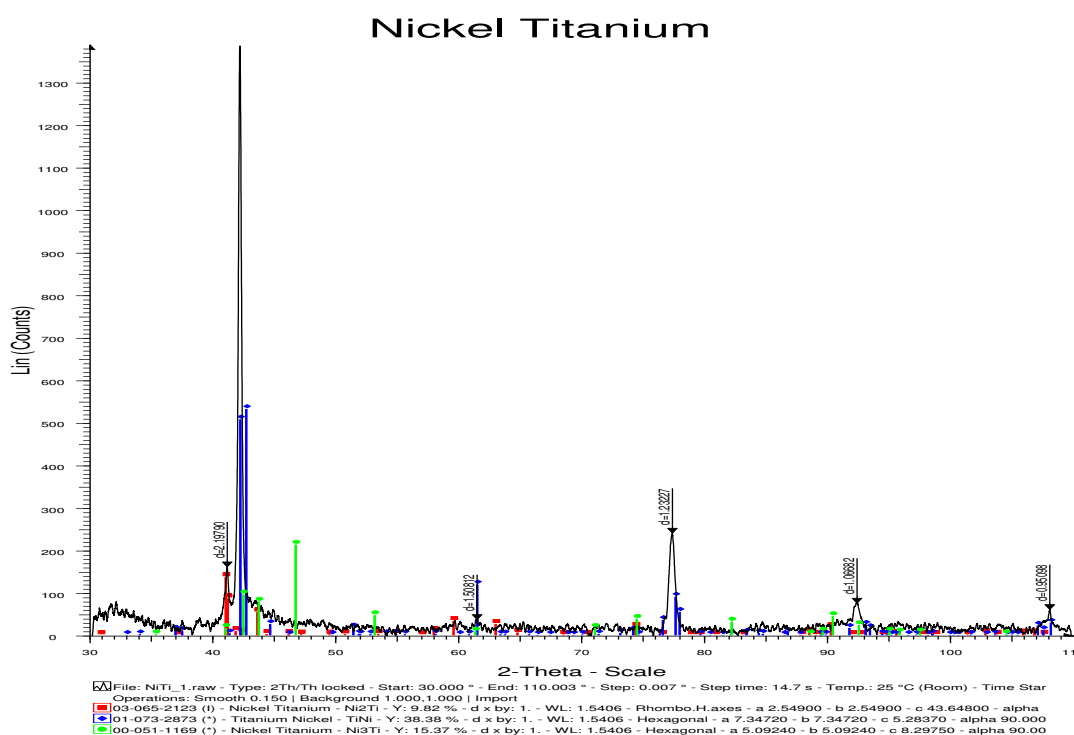


Рисунок 3.5 – Рентгенограмма деформированного никелида титана

На рисунке 3.4 не магнитный образец с решеткой $B2$ до деформации, на рисунке 3.5 – магнитный образец с решеткой $B19'$ после деформации. На начальном отрезке рентгенограммы видно возникновение новых пиков, свидетельствующих об образовании новых фаз. После проведения пластической деформации возникают ферромагнитные свойства.

В работе [78] на рисунке 3.6 приведена картина рентгеновской дифракции от поверхности образца Ni–Ti после твердофазного превращения.

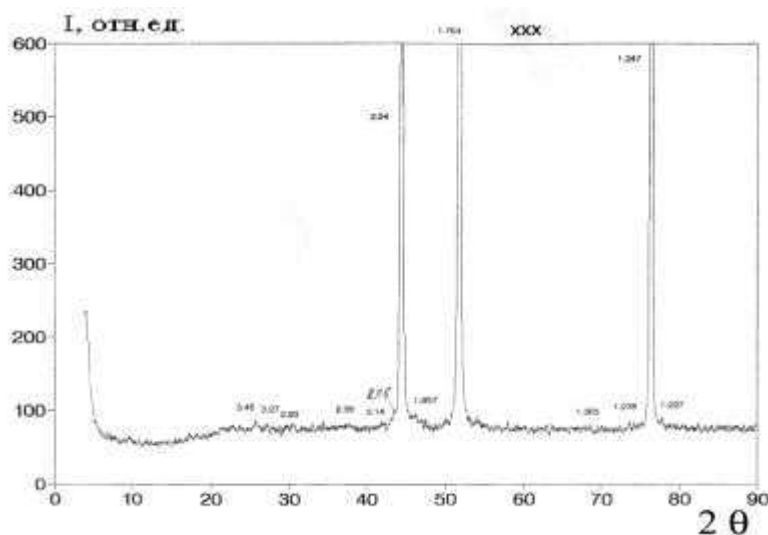


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма Ni–Ti после твердофазного превращения

На основании расшифровки картины рентгеновской дифракции наряду с линиями Ni и Ti были обнаружены линии, свидетельствующие о присутствии других фаз [84–86]. Результаты исследований показали, что при термомеханическом воздействии в зоне реакции Ni с Ti произошли мартенситные превращения и образовались новые фазы, имеющие структуру типа Франка-Каспера.

3.1.1.2 Исследование магнитных свойств Ni–Ti

Результатами магнитных исследований на торсионном магнитометре являются полученные соответствующие петли гистерезиса. На рисунке 3.7 приведены кривые крутящих моментов. Верхняя картина при остаточном поле 300 Э; средняя – при 500 Э; нижняя – 1 кЭ. Кривые получены на торсионном магнитометре и построены в координатах по оси X – угол вращения, по оси Y – крутящий момент. Как видно, гистерезис при 300 Э еще большой, при 500 Э становится меньше, а при 1 кЭ гистерезис как таковой вообще отсутствует. Тем самым установлено, что поле перемангничивания для никелида титана составляет меньше 1 кЭ. Это позволяет считать, что для медицинских целей (например, уничтожение раковых клеток) катушка электромагнита может состоят из небольшого количества витков.

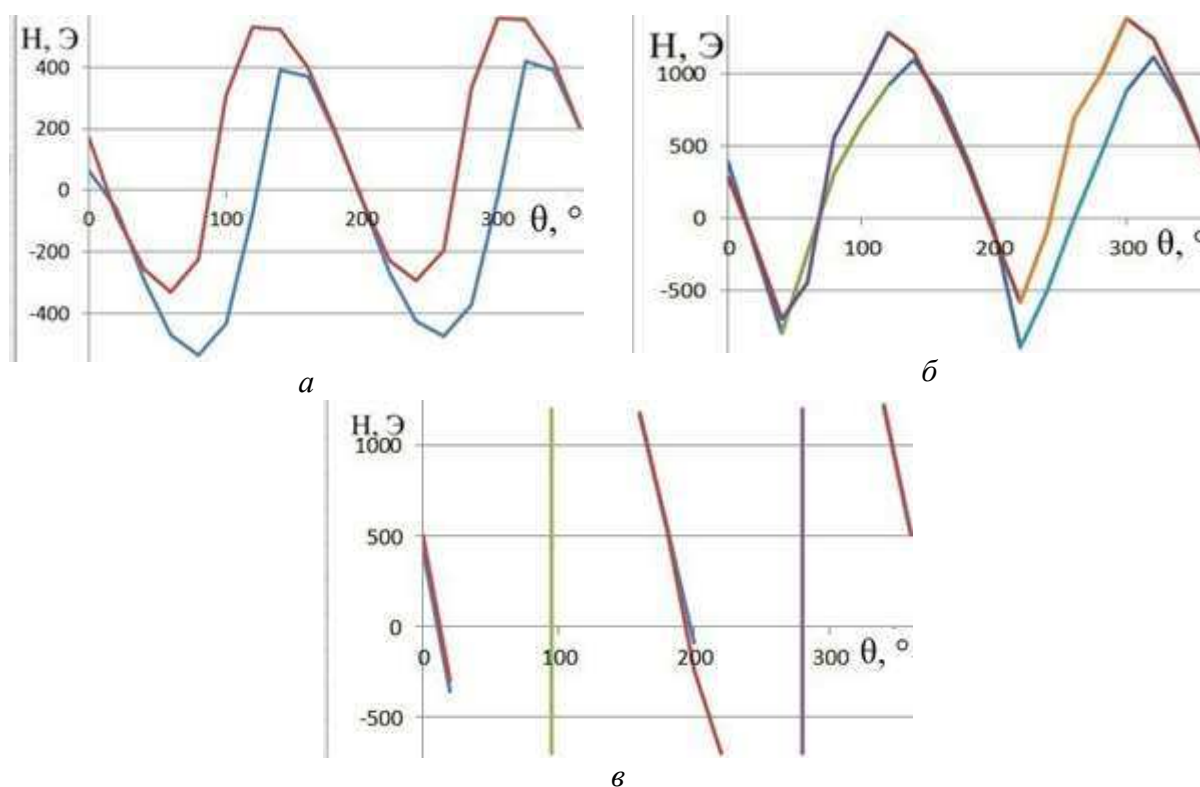


Рисунок 3.7 – Кривые крутящих моментов в разных внешних полях:
a – при остаточном поле $H = 300$ Э; *b* – при $H = 500$ Э; *v* – $H = 1$ кЭ

В работе [78] были получены такие кривые крутящих моментов, снятые в поле $H = 6$ кЭ и изображенные на рисунке 3.8 вращения магнитного поля относительно образца, подвешенного на стеклянной нити.

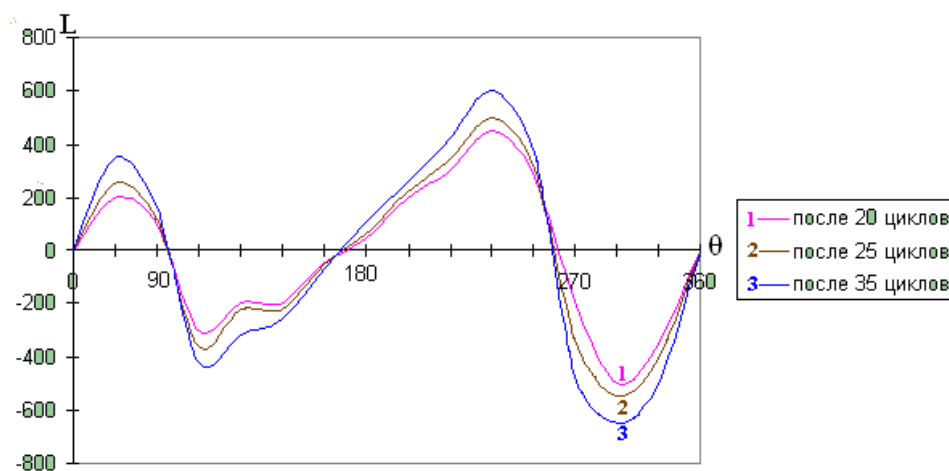


Рисунок 3.8 – Кривые крутящих моментов в разных внешних полях

Из рисунка 3.8 следует, что сплав, содержащий 50 ат. %, является ферромагнитным, т.е. крутящий момент L не равен нулю. Обнаружено, что чем больше циклов прямого и обратного мартенситных превращений, тем больше кривые крутящих моментов напоминают синусоиды. Однако синусоида показывает поведение магнито-одноосного образца. Этот эксперимент свидетельствует о том,

что образец Ni–Ti после многократных превращений становится магнито-двуосным. Мартенситные частицы могут выпадать в направлениях перпендикулярных друг другу, и, тем самым, создавать имитацию двуосного ферромагнетика.

Согласно работам Стонера-Вольфарта [87] кривые вращательного гистерезиса (рисунок 3.9) свидетельствуют о наличии сегрегированных магнитных частиц, имеющих размер несколько микрон. Магнитные частицы размером несколько микрон ведут себя как ансамбль однодоменных частиц, обменно не связанных и перемагничивающиеся не смещением доменных стенок, а вращением вектора намагниченности в каждой частице индивидуально.

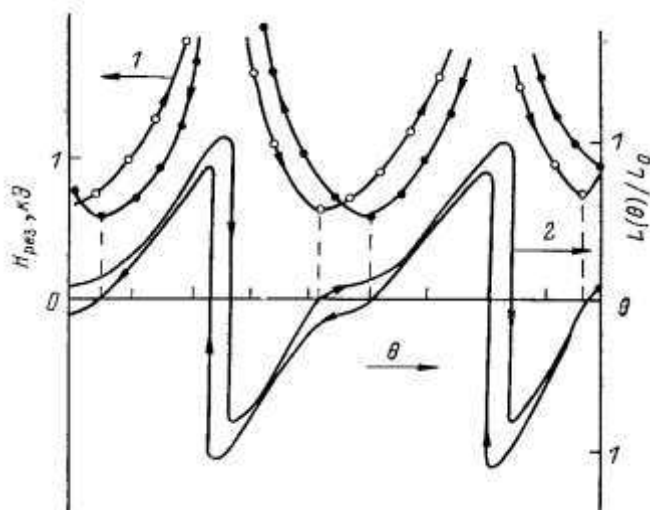


Рисунок 3.9 – Угловые зависимости резонансных полей и вращательных моментов для пленок $\text{Dy}_{23}\text{Co}_{77}$

В другой работе [88] магнитные свойства наночастиц никелида титана были исследованы с помощью автоматизированного вибрационного магнитометра с электромагнитом конструкции Пузея [89]. На рисунке 3.10 представлены петли гистерезиса, полученные от наночастиц никелида титана при $T = 296 \text{ K}$ (1) и $T = 77 \text{ K}$ (2).

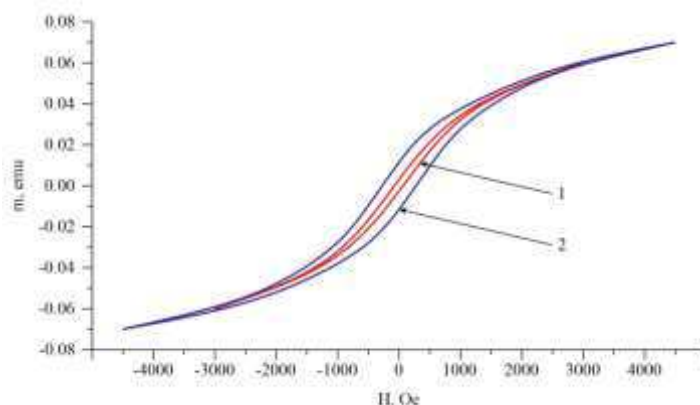


Рисунок 3.10 – Петли гистерезиса для наночастиц никелида титана:

- (1) – после лазерной абляции при $T = 296 \text{ K}$;
- (2) – после обработки в жидком азоте при $T = 77 \text{ K}$

Из рисунка 3.6 видно, что частицы ведут себя как суперпарамагнитные [78]. Следует отметить, что суперпарамагнетизм проявляется как для линзовидных кристаллов, выросших в результате пластической деформации, так и для наночастиц, полученных методом лазерной абляции. Об этом свидетельствуют данные расчета, проведенного методом рассеянных волн (РВ) для пластически деформированных образцов сплава $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ [90]. Этот расчет показал, что недеформированный кластер $\text{Ni}_{10}\text{Ti}_6$ со структурой Франка-Каспера (ФК-16) обладает малым магнитным моментом (средний магнитный момент, приходящийся на атом, составляет $\sim 0,3 \mu_B$). В целом для сплава средний магнитный момент равен нулю, ввиду хаотичного распределения кластеров в сплаве. В результате пластической деформации, как и при лазерной абляции, средние магнитные моменты на атомах кластера ФК-16 возрастают до $\sim 1,2 \mu_B$, в то время как намагниченность чистого никеля составляет $0,6 \mu_B$. Увеличение намагниченности в сплаве обусловлено возникновением результирующего магнитного момента, поскольку за счет внешнего воздействия (например, механического или температурного) кооперативная деформация кластеров, имеющих структуру Франка-Каспера, приводит к упорядоченности магнитных моментов в системе этих кластеров.

На рисунке 3.11 показаны петли гистерезиса, полученные при исследовании исходных и деформированных образцов в *индукционном петлескопе*, и показывающие появление намагниченности после различного числа прямых и обратных переходов.

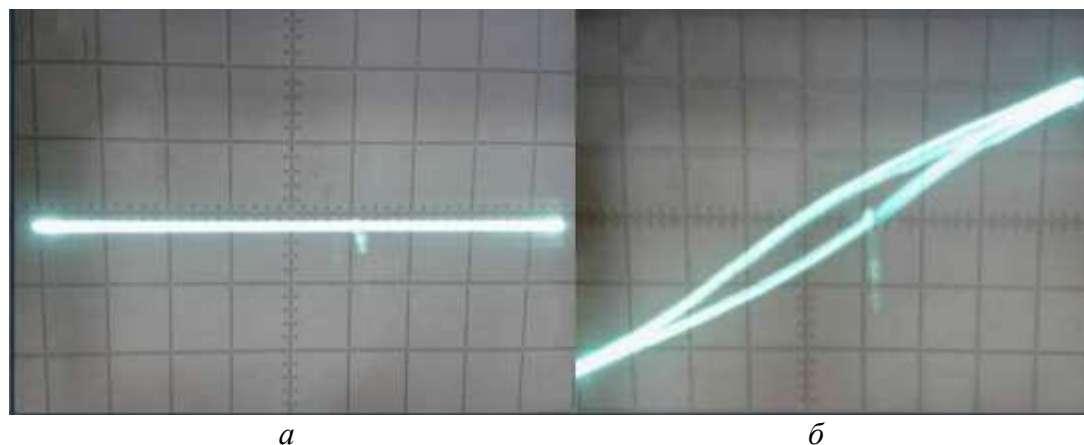


Рисунок 3.11 – Петля гистерезиса сплава Ni-Ti
(масштаб на горизонтальной оси составляет $H=250 \text{ Oe}$):
а – до пластической деформации; *б* – после пластической деформации

Видно, что по мере увеличения пластической деформации, происходит развитие петли гистерезиса. Прямая линия постепенно развилась в полноценную петлю.

В работе [90] исследовалась структура образцов массивного сплава $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ при растягивающем нагружении. Методы электронной микроскопии и электронной дифракции применяются для того, чтобы показать, что в никелиде титана

может присутствовать фаза с ГЦК-решеткой. Показано, что межпланарные расстояния $bcc110$, $fcc111$ и $hcr002$ в исследуемом сплаве близки, что демонстрирует возможность их взаимного полиморфного превращения.

Ранее ими изучались магнитные состояния деформированных образцов методом торсионного магнетометра после различных количеств циклических мартенситных превращений. Кривые кручения показывали появление намагниченности в образцах $Ni_{51}Ti_{49}$ после различного количества прямых и обратных превращений. В образцах при циклических превращениях мартенсита формировалась фаза с ненулевой объемной намагниченностью. Ферромагнитная фаза распределяется в образце неоднородно.

3.1.2 Исследование системы сплавов Ni–Al

3.1.2.1 Исследование микроструктуры

Как уже говорилось во II главе поликристаллические образцы Ni–Al представляют собой сплав типа ХН75ВМЮ с разным содержанием легирующих элементов, представленным в таблице 2.2, главы II. Общий состав сплава представлен в таблице 2.3, главы II. На образцах Ni–Al проводились механические испытания на растяжение и разрыв, получали кривые крутящих моментов, исследовали микроструктуру, определяли содержание химических элементов в определенном локальном участке микроструктуры, проводился рентгенофазовый анализ.

Исследования образцов в оптическом микроскопе. Образцы были тянутые. На рисунке 3.12 представлены микроструктуры сплава Ni–Al в районе микрозахвата и в области шейки. Зеренное строение исследованных сплавов Ni–Al характеризуется ячеистым строением.

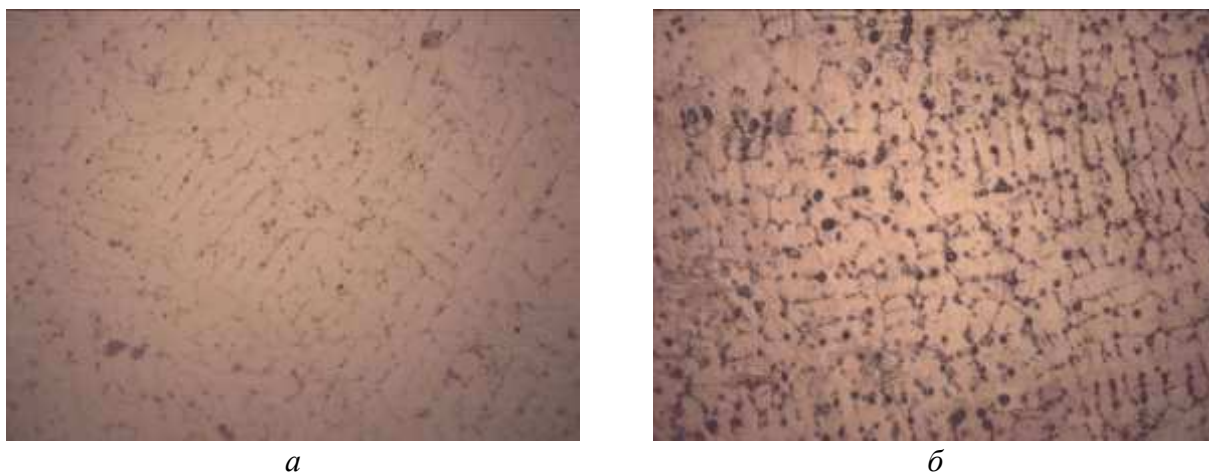


Рисунок 3.12 – Микроструктура сплава Ni–Al:

a – в районе захвата; *б* – в районе шейки

Исследование микроструктур деформированной (шейки) и слабой деформированной зоны захвата частей образца показало, что в результате деформации

произошло изменение структурного состояния сплава, приведшие к существенному расширению межзеренных границ.

С помощью *растровой электронной микроскопии* проведено исследование *микроструктуры*. На рисунке 3.13 представлены микроструктуры в районе шейки и на рисунке 3.14 в районе захвата образца Ni–Al № 1, и их соответствующие химические составы, определенные в локальном участке.

Матрица состоит из никеля с содержанием 85 %, остальные легирующие элементы. Частица состоит из титана с содержанием 60 % и 30 % никеля.

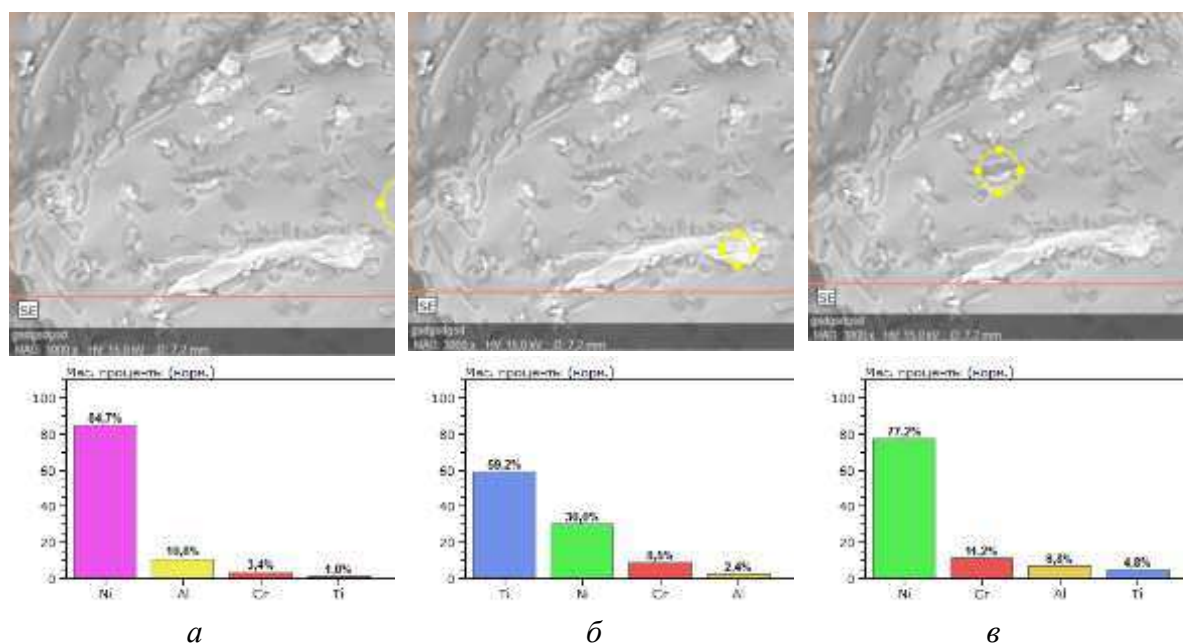


Рисунок 3.13 – Микроструктуры и соответствующие химические составы образца № 1 в районе шейки:

а – матрица; *б* – частица; *в* – включение

Исследованная микроструктура в районе захвата на РЭМ показала выделение фаз, обогащенных титаном, содержанием около 60 %.

На рисунке 3.15 представлены микроструктуры в районе шейки образца № 3 и соответствующие химические составы, определенные в локальном участке. Режим картирования представлен на рисунке 3.16. Выявленные фазы в локальном участке обогащены хромом, с содержанием 34 %, остальные 60% никеля и легирующие элементы в виде алюминия и титана.

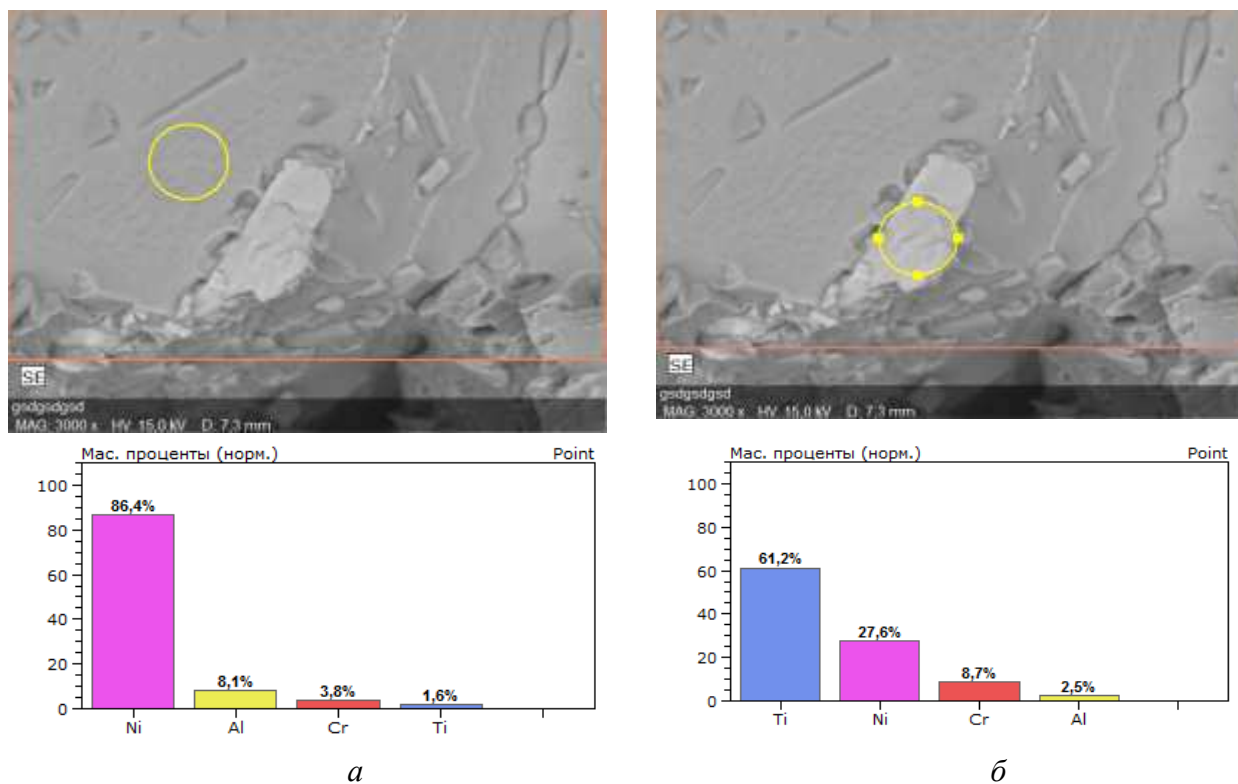


Рисунок 3.14 – Микроструктуры и соответствующие химические составы образца № 1 в районе захвата:
а – матрица; б – частица

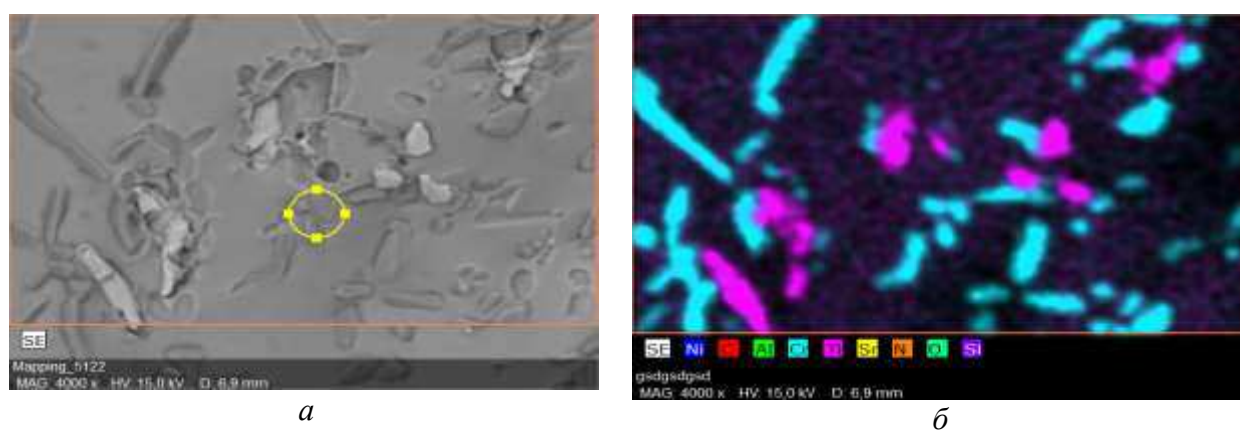


Рисунок 3.16 – Микроструктура и соответствующий химический состав образца № 3 в районе шейки в режиме картирования:
а – матрица; б – частица

В процессе исследования были обнаружены выделения постоянных фаз, и они состоят из хрома.

3.1.2.2 Исследование механических и магнитных свойств Ni–Al

Испытания механических свойств на разрывной машине образцов никелида алюминия показаны на рисунке 3.17. Для примера показаны кривые нагружения только двух образцов (№ 1, № 3).

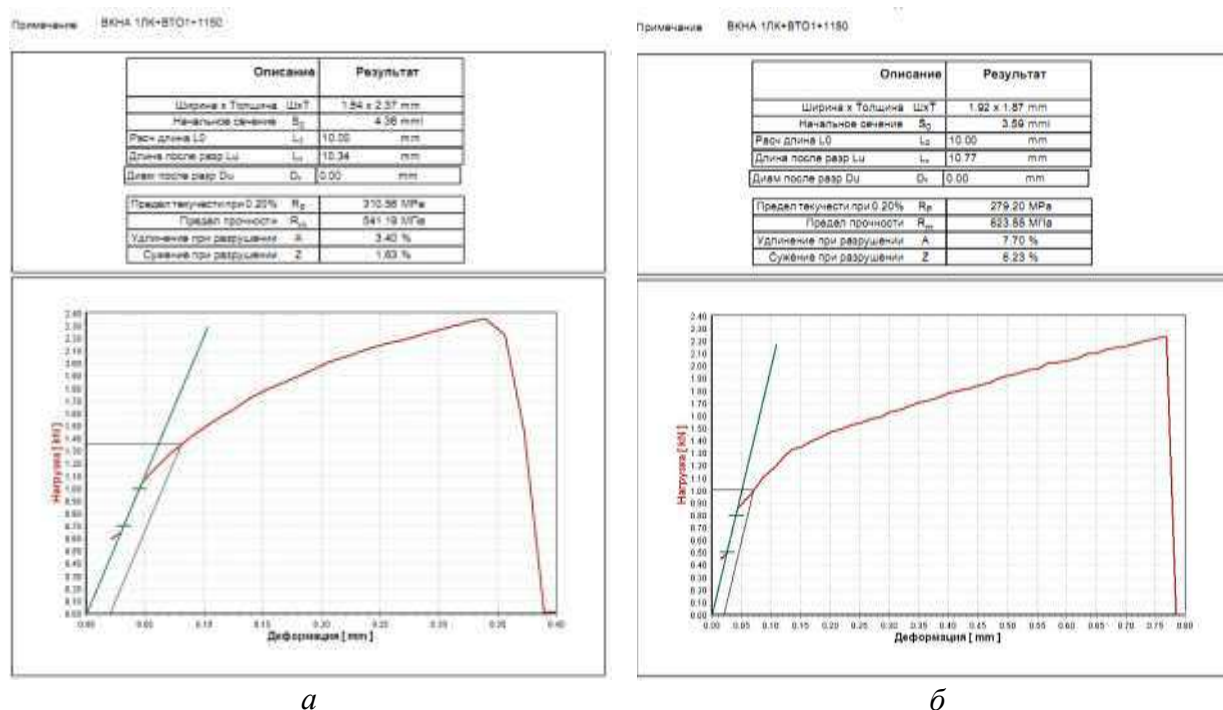


Рисунок 3.17 – Механические свойства и кривая нагружения сплавов Ni–Al:

a – образец № 1; *б* – образец № 3

Влияние легирующего элемента (хрома) способствует повышению пределу прочности σ_b на 100 МПа, высокой пластичности (по относительному удлинению δ и относительному сужению ψ) у образца № 3, но падению предела текучести $\sigma_{0.2}$ на 20 МПа по сравнению с образцом № 1. Характер кривой нагружения более крутой у образца № 1.

Результатами магнитных исследований на торсионном магнитометре являются полученные соответствующие петли гистерезиса для Ni–Al. На рисунке 3.18 приведены кривые крутящих моментов малого образца (из шейки) № 4. Кривые получены на торсионном магнитометре и построены в координатах по оси X – угол вращения, по оси Y – крутящий момент.

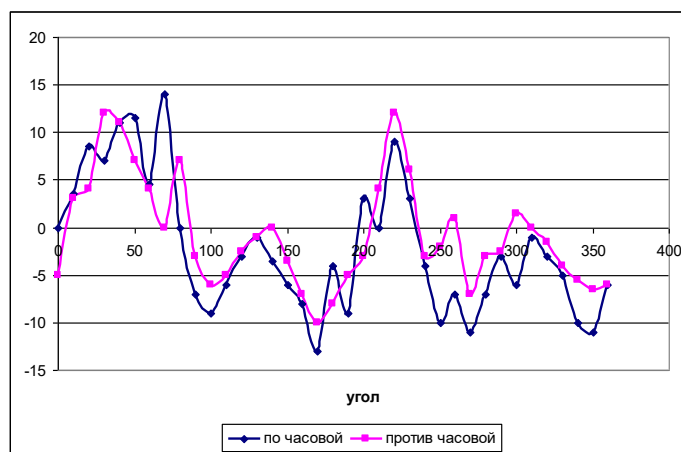


Рисунок 3.18 – Кривая крутящих моментов сплава № 4 Ni–Al

Кривые крутящих моментов образца № 3 представлены на рис. 3.19

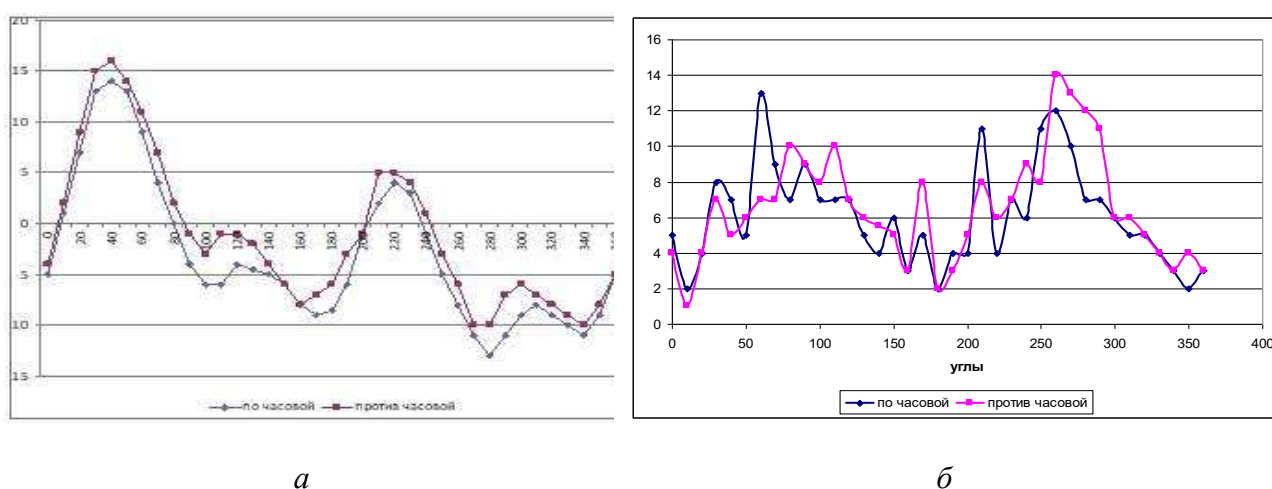


Рисунок 3.19 – Кривая крутящих моментов малого образца № 3 сплава Ni–Al:
а – из шейки; б – из захвата

Из рисунка 3.19 следует, что сплав, Ni–Al является ферромагнитным, т.е. крутящий момент L не равен нулю. Магнитно-неоднородное тело с многочисленными выделениями ферромагнитных фаз. Обнаружено, что чем больше циклов прямого и обратного мартенситных превращений, тем больше кривые крутящих моментов напоминают синусоиды. Однако синусоида показывает поведение магнито-одноосного образца. Этот эксперимент свидетельствует о том, что образец Ni–Al после многократных превращений становится магнито-двуосным. Мартенситные частицы могут выпадать в направлениях перпендикулярных друг другу, и, тем самым, создавать имитацию двуосного ферромагнетика.

Сдвиговое превращение мартенситного типа испытывают $B2$ -сплавы системы Ni–Al, содержащие более 61 ат. % никеля (или более 62,3 ат. % никеля для комнатной температуры). При этом происходит превращение высокотемпературной структуры $B2$ в низкотемпературную структуру $L1_0$ с ABC(3R)-упаковкой или ABCABAC(7R)-упаковкой. Типы систем скольжения, действующих в β -

фазе, определяются кристаллической симметрией, геометрией и формой элементарной ячейки, упругой анизотропией, энергией упорядочения и отношением атомных радиусов компонентов. Анализ процессов, происходящих при пластической деформации решетки типа $B2$, показал, что для фаз этого класса скольжение энергетически более выгодно, чем двойникование. Основными системами скольжения в сплавах, деформированных в моно- и поликристаллическом состоянии, являются $\langle 001 \rangle \{100\}$ и $\langle 001 \rangle \{110\}$. Энергия упорядочения, а, следовательно, и энергия антифазных границ здесь столь велики, что системы скольжения $\langle 111 \rangle \{112\}$ и $\langle 111 \rangle \{110\}$, типичные для ОЦК-кристаллов, обычно не реализуются. Тем не менее, при температуре жидкого азота и высоких напряжениях обнаружено скольжение по направлениям $\langle 111 \rangle$, а при температурах выше 400°C - по направлениям $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Теоретический анализ пластической деформации в $B2$ сплавах показал, что начальное напряжение, необходимое для движения двойнивающей дислокации в плоскости $\{110\}$, в десять раз больше, чем для движения сверхдислокаций при скольжении, хотя двойникование может быть облегчено уменьшением степени дальнего порядка (в частности, при отклонении состава сплава от стехиометрического) или изменением энергии антифазных границ [50].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное экспериментальное и теоретическое исследование сплавов ТН-20 и ХН75ВМТЮ показало появление намагниченности при их деформациях. Причиной возникновения намагниченности являются смещения атомов, вызванные пластической деформацией, которая приводит к понижению симметрии решетки. Это приводит к появлению не скомпенсированного магнитного момента в соседних кластерах и, в результате, к появлению ферромагнетизма.

1 Методами рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии и магнитными методами исследованы структурно-фазовые превращения Ni–Ti и Ni–Al, подвергнутые пластической деформацией.

2 Проведен анализ продуктов твердофазных реакций, протекающих под действием механической нагрузки, превышающей предел прочности, в сплавах Ni–Ti и Ni–Al. Обнаруженные фазы, формирующие ферромагнитные свойства в Ni–Ti могут являться: $B19'$, Ti_3Ni_4 , Ni_2Ti_3 , Ti_2Ni ; в Ni–Al: $L1_0$, Ni_3Cr_2 , Al_3Ni_5 .

3 Обнаружено явление магнетизма в никелевых сплавах, инициированных механическим нагружением.

Благодарю за помощь в работе сотрудников, при выполнении данной работы: Квеглис Л.И. (ПИ СФУ); Лесков М.Б. (ПИ СФУ); Носков Ф.М. (ПИ СФУ); Абкарян А.К. (ПИ СФУ); Волочаев М.Н. (институт физики им. Киренского).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Титан и сплавы на его основе (сплавы с эффектом памяти формы), электронный ресурс режим доступа: <http://matved2010.narod.ru/glava523.html>
- 2 Корнилов И.И. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти формы, И.И. Корнилов, О.К. Белоусов – Москва: Наука, 2007, – 180 с.
- 3 Хунджуа А. Г. Введение в структурную физику сплавов с эффектами памяти формы. Ы.: Изд-во Моск. Ун-та, 1991. 78 с.
- 4 Лихачев В.А. Эффект памяти формы / В.А. Лихачев, С.Л. Кузьмин, З.П. Каменцова. – Л: ЛГУ, 2017. – 216 с.
- 5 Малыгин Г.А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы – УФН 2001. 171 (2) – 187–212 с.
- 6 Потекаев А.И. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана / А.И. Потекаев [и др.]. – Томск: Издательство НТЛ, 2004. 296 с.
- 7 Otsuka K., Ren X., *Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys // Pro-gress in Materials Science.* – 2005. – V.50. – P. 511–678.
- 8 Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер [и др.]. – Томск: Издательство МИЦ, 2006. – 296 с.
- 9 Нитинол, материал из Википедии – свободной энциклопедии, электронный ресурс режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Нитинол>
- 10 Займовский В.А., Эффект памяти формы в сплавах / В.А. Займовский – Москва: Металлургия, 2009 – 472 с.
- 11 Хачин В.Н. Структурные превращения, физические свойства и эффекты памяти в никелиде титана / В.Н. Хачин, Ю.И. Паскаль, В.Э. Гюнтер [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т.46. Вып.3. – 511–520 с.
- 12 Пушин. В. Г. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / В. Г. Пушин – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. ISBN 5 –7691–1583–1. – 436 с.
- 13 Черкашин А.А., Компьютерное моделирование кластерных моделей структурных превращений при мартенситных переходах в металлических сплавах / Черкашин А.А., Л.И. Квеглис [Бакалаврская работа] – Красноярск: СФУ ПИ, 2016 – 83 с.
- 14 Леган, М.А. Градиентные критерий разрушения в зоне концентрации напряжений: диссертация на соискание степени доктора технических наук [текст] / М.А. Леган. – Новосибирск, 2005. – 300 с.
- 15 Никелид титана: медицинский материал нового поколения/ НИИ мед. металлов и мплантантов с памятью формы Сибирского физико-технического ин-та при Томском гос. ун-те. – Томск: Изд-во МИЦ: НИИ мед. металлов и имплантантов с памятью формы Сибирского физико-технического ин-та при Томском ун-те; [В.Э. Гюнтер и др.], 2006 – 295 с.
- 16 Тюменцев А.Н. Закономерности и механизмы механического двойникования в сплавах на основе никелида титана / А.Н. Тюменцев, Н.С. Сурикова, О.В. Лысенко, И.Ю. Литовченко //Физическая мезомеханика – 2007 № 10 3 – 53–66 с.

- 17 Нитинол -податливый, но все помнящий, Комаров С.М., Лукьянычев С.Ю. [Электронный журнал] - 2008, 5 с.
- 18 Н.П. Фрезе, М.А. Звигинцев, В.Н. Олесова, М.Ю. Фатюшин, М.З. Миргазизов, В.Э. Гюнтер. эндодонтические инструменты из сверхпластичного никелида титана (ТН-20)// НИИ Мед. материалов и имплантатов с ЭПФ СФТИ ТГУ, Томск - 2010, 6 с.
- 19 Носков Ф.М. Структурная самоорганизация в областях локализации пластической деформации в сплавах с мартенситными превращениями(монография) // СФУ, Красноярск – 294 с.
- 20 Ооцука К. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки [и др.], – Москва: Металлургия, 2010, – 224 с.
- 21 Монасевича Л.А. Эффекты памяти формы и их применение в медицине / Л.А. Монасевича – Новосибирск: Наука, 2012. – 742 с.
- 22 Журавлев В.Н. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине / В.Н. Журавлев – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 150 с.
- 23 Otsuka K., Ren X., *Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys // Pro-gress in Materials Science.* – 2005. – V.50. – P. 511–678.
- 24 Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев – Екатеринбург: УрО РАН, 2000, – 368 с.
- 25 Хаимзон, Б.Б. Об идентификации сверхструктуры, образующихся в ходе дополнительного упорядочения // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Барнаул: Изд-во АоГТУ, 2007 -№ 3. – 81с.
- 26 Лотков А.И. Никелид титана: кристаллическая структура и фазовые превращения / А.И. Лотков, В.Н. Гришков // Известия вузов. Физика. – 2005. №5 – 68–87 с.
- 27 Монасевич Л.А. Мартенситные превращения и эффект памяти формы в сплавах на основе TiNi / Л.А. Монасевич, В.Э. Гюнтер, Ю.Н. Паскаль [и др.] /Доклад международной конференций «ICOMAT-77» – Киев, 2008. – 165–168 с.
- 28 Золотухин Ю.С. Фундаментальные проблемы современного материаловедения / Ю.С. Золотухин, Н.С. Сурикова, А.А. Клопотов // Фазовые переходы в B2 соединениях на основе никелида титана / Мартенситное превращение B2–B19 / Термодинамический потенциал. – Барнаул Т. 4, № 4. – 73–78 с.
- 29 Васильев Л.С. Структурно-фазовые превращения и критические явления при интенсивном пластическом деформировании и разрушении металлов и сплавов. [Текст] /Л.С.Васильев// Автореферат на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. - Ижевск, 2010. – 40 с.
- 30 Дроздова А. К. Структура и магнитные свойства наночастиц никелида титана, полученных методом импульсной лазерной абляции // А. К. Дроздова, В. Н. Черепанов, В. А. Светличный, Л. И. Квеглис, М. Н. Волочаев, Д. А.Великанов НГТУ, Томск, 2016, 5 с.
- 31 Нимоники, материал из Википедии – свободной энциклопедии, электронный ресурс режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Жаропрочные_сплавы

- 32 Лахтин Ю.М. Материаловедение / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. Москва: Машиностроение, 2010.
- 33 Справочник по конструкционным материалам. Арзамасов Б.Н. и др.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005 – 649 с.
- 34 Накамура М. Интерметаллические соединения как конструкционные материалы / М. Накамура // Мито како гидзюцу (ТПП УССР Д-1329/2), 173, 111, – 4–18 с.
- 35 *Desterfani S.D. Advances in Intermetallics // Advanced Materials and Processes*. 1989. V. 135. №2. P. 37–41.
- 36 Синельникова В.С. Алюминиды. / В.С. Синельникова, В.А. Подергин, В.И. Речкин – Киев: Наукова Думка, 2005. – 121–135 с.
- 37 *Giamei A.F., Pearson D.D., Anton D.L. Materials Research Society Symposium Proc.* 2005. V. 39, P. 293–307
- 38 Материаловедение и технология обработки материалов. Фетисов М.Г., Карпман В.М., Матюнин В.С. и др., Москва. 2001. Высшая школа, 640 с.
- 39 Справочник по конструкционным материалам. Арзамасов Б.Н. и др.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005 – 649 с.
- 40 *Okamoto, H. Al–Ni (Aluminum–Nickel) [Text] / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* – 2004. – Vol. 25, iss. 4. – P. 394.
- 41 *Ellner, M. Ni₃Al₄ – a phase with ordered vacancies isotypic to Ni₃Ga₄ [Text]/ M. Ellner, S. Kek, B. Predel // Journal of the Less-Common Metals.* – 2009. – Vol. 154. – P. 207–215.
- 42 *Damle, Ch. Intermetallic Phase Transformations during Low-Temperature Heat Treatment of Al/Ni Nanoparticles Synthesized within Thermally Evaporated Fatty Acid Films [Text] / Ch. Damle, A. Gopal, M. Sastry // Nano Letters.* – 2002. – Vol. 2, iss. 4. – P. 365–368.
- 43 Синельникова, В. С. Алюминиды [Текст] / В. С. Синельникова, В. А. Подергин, В. Н. Речкин. – Киев: Наукова думка, 2005. – 242 с.
- 44 Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов. Справочное руководство [Текст] / А. И. Беляев, О. А. Романова, К. С. Походаев, Н. Н. Буйнов, Н. А. Локтионова, И. Н. Фридляндер; под. ред. И. Н. Фридляндера. – Москва: Металлургия, 2001. – 352 с.
- 45 Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. Т. 1 [Текст] / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 2006 – 992 с.
- 46 *Pohla, C. Crystalline and quasicrystalline phases in rapidly solidified Al–Ni alloys [Text] / C. Pohla and P. L. Ryder // Acta mater.* – 2007. – Vol. 45. – iss. 5. – P. 2155–2166.
- 47 *Intermetallic phase formation during annealing of Al/Ni multilayers [Text] / A. S. Edelstein, R. K. Everett, G. Y. Richardson, S. B. Qadri, E. I. Altman, J. C. Foley, J. H. Perepezko // Journal of applied physics.* – 2004. – Vol. 76. – P. 7850–7859.
- 48 *Colgan, E. A review of thin-film aluminide formation [Text] / E. Colgan. – // Materials Science Reports/* – Vol. 5, iss. 1. – 2010. – P. 1–44.

- 49 Khadkikar, P. S. *An investigation of the Ni₅Al₃ phase [Text]* / P. S. Khadkikar, K. Vedula // *J. Mater. Res.* – 2007. – Vol. 2, iss. 2. – P. 163–167.
- 50 Косицын, С. В. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминиды никеля [Текст] / С. В. Косицын, И. И. Косицына // *Успехи физики металлов.* – 2008. – Т. 9. – С. 195–258
- 51 *Transformation to Ni₅Al₃ in a 63.0 at. pct Ni-Al Alloy [Text]* / P. S. Khadkikar, I. E. Locci, K. Vedula, G. M. Michal // *Metallurgical transactions A.* – 2003. – Vol. 24A. – P. 83–94.
- 52 Ellner, M. *Ni₃Al₄ – a phase with ordered vacancies isotypic to Ni₃Ga₄ [Text]* / M. Ellner, S. Kek, B. Predel // *Journal of the Less-Common Metals.* – 2009. – Vol. 154. – P. 207–215.
- 53 Taub, A. I. *Fleischer intermetallic compounds for high-temperature structural use [Text]* / R. L. Fleischer // *Science.* – 2009. – Vol. 243. – P. 616–621.
- 54 Гринберг, Б. А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение [Текст] / Б. А. Гринберг, М. А. Иванов. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 358 с.
- 55 Noguchi, O. *The effect of nonstoichiometry on the positive temperature dependence of strength of Ni₃Al and Ni₃Ga [Text]* / O. Noguchi, Y. Oya, T. Suzuki // *Metall. Trans. A.* – 2011. – Vol. 12, iss. 9. – P. 1647–1653.
- 56 Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок [Текст] / под ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столоффа, У. К. Хагеля : Пер. с англ. В 2-х книгах, Кн. 1 / под ред. Р. Е. Шалина – Москва: Металлургия, 2005. – 384 с.
- 57 Torun, O. *Boriding of nickel aluminide [Text]* / O. Torun // *Surface & Coatings Technology.* – 2008. – Vol. 202. – P. 3549–3554.
- 58 O. Torun, I. Celikyurek *Boriding of diffusion bonded joints of pure nickel to commercially pure titanium [Text]* / O. Torun, I. Celikyurek // *Materials and Design.* – 2009. – Vol. 30. – P. 1830–1834.
- 59 T. Hughes, E.P. Lautenschlager, J.B. Cohen, and J.O. Brittain, *J. Appl. Energy conversion facilities* – 2011 V. 42: – P. 37.
- 60 Косицын С.В. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминиды никеля / С.В. Косицын, И.И. Косицына // *Usp. Fiz. Met.* – 2008. Т. 9, – 195–258 с.
- 61 Морозова Г.И. Феномен γ'-фазы в жаропрочных никелевых сплавах / Г.И. Морозова // *Доклады РАН* – 2002. Т. 325, №6. – 1193–1197 с.
- 62 Накамура М. Интерметаллические соединения как конструкционные материалы / М. Накамура // *Мито како гидзюцу (ТПП УССР Д-1329/2)*, 173, 111, – 4–18 с.
- 63 Столофер Н.С. Механические свойства упорядочивающихся сплавов / Н.С. Столофер, Р.Г. Дэвис. – Москва: Металлургия: 2009.
- 64 Курдюмов Г.В. Явления закалки и отпуска стали / Г.В. Курдюмов – Москва, 2000, – 64 с.
- 65 Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения. Сборник статей – Москва, 2002.

66 Крапошин В.С. Модель кристаллической структуры R-мартенсита в сплавах с эффектом памяти формы на основе NiTi / В.С. Крапошин, Нгуен Ван Тхуан // Наука и образование: электронное научно-техническое издание. – МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. № 6. – 2 с.

67 Kveglis L. I. *The Features of the martensitic transformation in Titanium Nickelide* / R. B. Abylkalykova, G. B. Tazhibaeva, Noskov F.M., L. I. Kveglis // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2009, Vol. 73, No. 11.

68 Барамбойм Н. К. Механохимия полимеров / Н. К. Барамбойм – Москва: Ростехиздат, 2011. – 250 с.

69 Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / В. В. Болдырев – Новосибирск, 2003. – 139 с.

70 Панин В.Е. Солитоны кривизны как обобщенные волновые структурные носители пластической деформации и разрушения/ В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин // Физическая мезомеханика. – 2013. Т. 16. № 3. – 7–26 с.

71 ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение – Введ. 01.01.2086. – Москва 2006. – 3–20 с.

72 Вадим Х. Растровая электронная микроскопия / Х. Вадим // Учебное пособие – Москва: ФОПФ МФТИ, 2012. – 1 с.

73 Вадим Х. Растровая электронная микроскопия / Х. Вадим // Учебное пособие – Москва: ФОПФ МФТИ, 2012. – 2 с.

74 Синдо Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава – Москва: Техносфера 2006. – 256 с.

75 Методы получения магнитных слоев и исследование их физических свойств, учебное пособие, Жигалов, Варнаков – Красноярск, 2008 – 164 с.

76 Рентгенографический и электронно-оптический анализ, Горелик, Скаков, Расторгуев, издание 3-е переработанное, Москва МИСИС, 2004г., 328 с.

77 Bragg W.L. *The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal* / W.L. Bragg // *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17, 43 1914.

78 Тажибаева Г.Б., Твердофазные превращения, инициированные пластической деформацией / Тажибаева Г.Б., Л.И. Квеглис [Диссертационная работа] - Красноярск: СФУ ПИ, 2016 – 147 с.

79 Панин В.Е. Фундаментальная роль кривизны кристаллической структуры в пластичности и твердости плоских тел / В.Е. Панин, А.В. Панин, Т.Ф. Елсукова, Ю.Ф. Попкова // Физическая механика 2014. №17 (6) – 7–18 с.

80 Panin, V.E.; Egorushkin, V.E.; *Physical Mesomechanics*, v.16, № 4 (2013) p. 267-286.

81 Golovnev, I.F.; Golovneva, E.I.; Merzhievsky, I.A.Fomin, V.M. *Physicmesomechanics* – 2013, vol. 16, No 4, – P. 294–302.

82 Shal'nikov A.I., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, – 2000, V. 10, № 3, – P. 63–69.

83 Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения. Сборник статей, М., 2002.

84 Абылкалыкова Р.Б. Твердофазный синтез, инициированный динамической нагрузкой в массивных образцах Ni–Ti. [Текст] / Р.Б. Абылкалыкова, Л.И.

Квеглис, Ш.Б. Насохова, Г.Б. Тажибаева, Ф.М. Носков// Сб. материалов I Межд. Каз.-Росс.-Японской конф. У-Ка, ВКГТУ, 24-25 июня 2008 - с. 459-468.

85 Квеглис Л.И. Исследование структуры образцов никелида титана, применяемых в медицине. [Текст] /Л.И. Квеглис, Г.Б. Тажибаева, Д.С. Карашанов// Сб. материалов Межд. научно-практ. конф. У-Ка, ВКГТУ, 25-26 сентября 2008. - Т 2 - с. 473-475.

86 Абылкалыкова Р.Б. Твердофазный синтез, инициированный динамической нагрузкой в массивных образцах и пленках Ni-Ti. [Текст] /Р.Б. Абылкалыкова, Л.И. Квеглис, Ш.Б. Насохова, Г.Б. Тажибаева, Ф.М. Носков// Труды VII Межд. Росс.-Каз.-Япон. научной конференции. Волгоград, 3-4 июня 2009. -с. 747-756.

87 Stoner E.C. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. [Текст] /E.C.Stoner, E.P.Wohlfarth// Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A., 2008. - Т. 240. -№ 826. -С.599-642.

88 Дроздова А. К О возможности появления магнитных состояний в сплаве Ni₅₁Ti₄₉ / Дроздова А. К., Волочаев М.Н., Квеглис Л. И., Нявро А. В., Черепанов В. Н.1 - НГТУ, Томск, Институт физики имени Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, 2016.

89 Эдельман И.С., Патрин Г.С., Великанов Д.А., Черниченко А.В., Турпанов И.А., Бондаренко Г.В. Влияние границы раздела на магнитные свойства двухслойных Ni-Ge пленок. Письма ЖЭТФ. – 2008. – 87. - № 5. – С. 310–313.

90 Noskov F. M., Nyavro A. V., Cherepanov V. N., Drozdova A. K., Kveglis L. I. Magnetic properties of plastically deformed nickel-titanium alloy // Принята в печать в Вестник СибГАУ, 2017.

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
Кафедра Материаловедение и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
В.И. Темных
(подпись)
«29» июня 2017 г.

БАКАЛАВАРСКАЯ РАБОТА

Направление 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов
Профиль 22.03.01.07 Материаловедение и технологии материалов в
машиностроении

Магнитные свойства и структура сплавов на основе никеля (Ni–Al, Ni–Ti)

Научный руководитель
доцент кафедры МиТОМ

29.08.17
(подпись, дата)

Ф.М. Носков

Выпускник

29.06.17
(подпись, дата)

К.С. Игошев

Нормоконтроль

27.06.17
(подпись, дата)

Л.А. Свечникова

Красноярск 2017