

## **The effect of crystallographic orientation of matrix and precipitation hardening on the superplastic strain in Fe-based shape memory alloys.**

**mgr inż. Monika Czerny**

### **Streszczenie:**

Stopy z pamięcią kształtu swoje zastosowanie znajdują w wielu dziedzinach, począwszy od robotyki, lotnictwa, przemysłu motoryzacyjnego po biomedycynę. Efekt pamięci kształtu obserwowany jest w wielu materiałach i polega na zjawisku fizycznym zachodzącym na skutek bezdyfuzyjnej, odwracalnej i termosprężystej przemianie martenzytycznej. Równie istotnym oraz ściśle powiązaniem efektem z przemianą martenzytyczną jest tzw. odkształcenie supersprężyste. Polega ono na wyindukowaniu przemiany martenzytycznej poprzez przyłożenie zewnętrznego obciążenia bez udziału zmiany temperatury. Najczęściej stosowanym stopem w tej grupie jest stop NiTi. Jednak jest on dosyć kosztowny oraz trudny w formowaniu na drodze obróbki plastycznej. Z kolei stopy na bazie Fe wykazują nawet dwa razy większe odkształcenie supersprężyste, są tańsze w produkcji oraz posiadają bardzo dużą zdolność akomodacji odkształceń plastycznych. Jedynym ich mankamentem jest uzyskanie w pełni odwracalnej

przemiany martenzytycznej. Skutecznym rozwiązaniem jest wprowadzenie koherentnych oraz nanokrystalicznych wydzieleni na drodze obróbki cieplnej tj. przesycania oraz starzenia, które stymulują przemianę martenzytyczną.

Głównym celem pracy doktorskiej było zbadanie wpływu orientacji krystalograficznej oraz rodzaju, wielkości i udziału objętościowego wydzieleni fazy  $\gamma'$  na wielkość efektu supersprężystego w stopach z pamięcią kształtu na bazie żelaza.

Monokrystaliczne stopy o składach Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta (NCAT) oraz Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta0.05B (NCATB) (at.%) zostały otrzymane metodą Bridgmana, a następnie poddane procesom jendno- i dwuetapowego starzenia. Określono wpływ warunków starzenia oraz dodatku boru na przemianę martenzytyczną, skład fazowy, mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne badanych monokryształów. Monokryształy NCAT i NCATB zorientowane wzdłuż kierunku [001] wykazują w pełni odwracalny efekt supersprężysty rzędu 15% w temperaturze ciekłego azotu. Jak potwierdziły badania TEM oraz dyfrakcja rentgenowska wyjściowe monokryształy NCAT oraz NCATB charakteryzują się dwufazową mikrostrukturą. Już na tym etapie zaobserwowano drobne wydzielenia fazy  $\gamma'$  tworzące się w osnowie austenitu. Następnie wraz ze zwiększeniem czasu starzenia, występuje znaczny wzrost wydzieleni niezależnie od składu chemicznego stopów. Proces obróbki cieplnej polegał na wyżarzaniu w dwóch różnych temperaturach: 973 K oraz 723 K w czasie od 0,5 h do 24 h i szybkim chłodzeniu. W przypadku stopów starzonych analiza dyfraktogramów wysokoenergetycznego promieniowania rentgenowskiego potwierdziła obecność austenitu, koherentnych wydzieleni fazy  $\gamma'$  (L12) oraz fazy  $\beta$  (B2), które pojawiły się po 10 h starzenia w próbkach NCAT. Warto zauważyć, że dynamika wzrostu fazy  $\gamma'$  w monokryształach NCATB jest znacznie niższa niż w przypadku NCAT.

Pomiary dyfrakcyjne skorelowano z obserwacjami wykonanymi za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Obrazy wysokorozdzielcze (HRTEM) oraz transformaty Fouriera (FFT) pozwoliły na określenie wielkości cząstek fazy  $\gamma'$  oraz ich stopnia koherencji. Ponadto, stwierdzono, że w przeciwieństwie do jednoetapowego procesu starzenia, dwuetapowa obróbka cieplna, polegająca na połączeniu wysoko- i niskotemperaturowego wyżarzania, umożliwia kontrolowanie wielkości i rozkładu fazy  $\gamma'$  w bardzo precyzyjny sposób. Istotny jest również fakt, że niewielki dodatek boru całkowicie zahamował tworzenie się kruchej i niekorzystnej fazy  $\beta$ .

W ostatnim etapie monokryształy NCAT oraz NCATB poddano próbie jednoosiowego ściskania w temperaturze ciekłego azotu, w celu zbadania wielkości efektu supersprężystego. Maksymalne teoretyczne odkształcenie supersprężyste, obliczone na podstawie parametrów sieci, wynosi 8,7% dla próby rozciągania oraz 14,1% dla ściskania. Monokryształy wyżarzane przez krótki czas (do 1 godziny) wykazały w pełni odwracalny efekt supersprężysty rzędu około 15% w próbie ściskania (NCAT). Powyższy efekt jest ściśle związany z występowaniem drobnych nieprzekraczających 5 nm wydzieleń fazy  $\gamma'$ , które korzystnie wpływają na w pełni odwracalny efekt supersprężysty. Większe wydzielania stabilizują strukturę martenzytu, co w konsekwencji pozwala na uzyskanie tzw. efektu stabilizacji mechanicznej. Wykazano także, iż poza wielkością samych wydzieleń fazy  $\gamma'$ , ich udział objętościowy ma również kluczowe znaczenie dla uzyskania w pełni odwracalnej przemiany martenzytycznej.

## **Abstract**

The main goal of this work was to examine the effect of crystallographic orientation and precipitation hardening on the superelastic effect in Fe-based shape memory alloys. Particular attention was paid to one-step and two-step aging processes, and their impact on the microstructure and mechanical properties of Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta (at.%) (NCAT) and Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta0.05B (NCATB) single crystals. The research provides an overview of morphology, chemical composition, degree of coherence, and mechanical response of NCAT and NCATB single crystals. It was established that NCAT and NCATB single crystals oriented along [001] direction exhibit a fully reversible superelastic behavior up to 14.7% compression strain at 77 K, which is the maximum theoretical value.

The initial microstructure of NCAT and NCATB single crystalline alloys inspected by the X-ray diffraction is a typical two-phase structure. The  $\gamma'$  phase is already observed in the as-quenched sample (initial) and it grows with increasing aging time in both cases i.e. NCAT and NCATB. The annealing procedure involves heating at two different temperatures i.e. 973 K and 723 K for different times varying from 0.5 h up to 24 h. X-ray diffraction experiments reveal reflections coming from the austenitic matrix, coherent  $\gamma'$  precipitates (Ni<sub>3</sub>Al- L12 type) and  $\beta$  (NiAl- B2 type) phase which was detected after 10 h of aging. The growth rate of  $\gamma'$  in NCATB is significantly lower than for NCAT single crystal.

The X-ray diffraction measurements were supplemented by

transmission electron microscopy (TEM) observations. High resolution (HRTEM) images and numerical diffraction patterns using fast Fourier transform (FFT) allowed to determine the particle size in the as-quenched and annealed NCAT and NCATB single crystals. As opposed to the one-step aging process, the two-step procedure, i.e. combination of short-time high-temperature and longer time low-temperature annealing allows to control the size and the distribution of  $\gamma'$  in a very accurate way. Additionally, a small addition of boron completely suppressed the formation of the brittle  $\beta$  phase in NCATB single crystals.

Subsequently, the NCAT and NCATB single crystals were subjected to compression tests. The maximum theoretical transformation strain computed on the basis of lattice parameters is equal to 8.7% for tension and 14.1% for compression. Single crystals treated for a short period of time (up to 1 h) exhibit a fully reversible superelastic strain of about 14.7%. Small precipitates within the range of 3-5 nm are beneficent for fully reversible superelastic behavior while the larger ones stabilize martensite structure giving rise to huge mechanical stabilization. It is also shown that besides the precipitate size also the volume fraction is critical for the complete and reversible transformation.

[Recenzja - Prof. T. Goryczka](#)

[Recenzja - Prof. M. Lewandowska](#)