

11,07

Эволюция структуры и свойств сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после пластической деформации

© Ю.В. Калетина¹, Е.Д. Грешнова¹, А.Ю. Калетин^{1,2}

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kaletina@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 1 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 1 апреля 2019 г.

Принята к публикации 2 июня 2019 г.

Представлены результаты исследования влияния различных видов пластической деформации на микроструктурные особенности и изменение физических и механических свойств сплава Гейслера нестехиометрического состава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$. Показано, что деформация прокаткой и осадкой приводит к увеличению микротвердости и к охрупчиванию исследованного сплава. После интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением 8 ГПа при комнатной температуре наблюдается существенное измельчение первоначально крупного зерна с образованием нанокристаллической структуры с фрагментами зерен до 10 нм. При этом возрастает доля вязкой составляющей в изломе, повышается микротвердость и снижается уровень магнитной восприимчивости.

Ключевые слова: ферромагнитные сплавы, фазовое превращение, высокое давление, деформация, мартенсит, структура, микротвердость, излом.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48430.439

1. Введение

Сплавы Гейслера продолжают привлекать внимание исследователей несмотря на то, что они были открыты достаточно давно. Это связано с многообразием различных эффектов и функциональных свойств таких материалов [1–7]. Существование ферромагнитного эффекта памяти формы [1–4,8,9], магнетокалорического эффекта [2,5–7,10] и других позволяет использовать магнитные материалы в современной технике и микроэлектронике [11]. Поэтому синтез, изучение структуры, физических свойств представляют не только научный, но и практический интерес. Свойства сплавов связаны с их структурным и фазовым состоянием. Структурное состояние при условии постоянного состава можно изменять, используя различные методы внешних воздействий. Одним из эффективных способов управления структурно-фазовым состоянием материала является пластическая деформация, особенно в случае применения интенсивных способов нагружения.

В сплавах Гейслера на основе системы Ni–Mn–In последовательность структурно-фазовых превращений [3,8,12] такова, что их можно выделить в отдельную группу наряду со сплавами Ni–Mn–(Sn, Sb). Так, в сплавах нестехиометрических составов $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ (где x от 0 до 2) реализуются магнитные фазовые переходы, прямые и обратные мартенситные превращения. Температурные интервалы фазовых переходов определяются составом сплавов [3,8,9]. Предпочтительным является получение таких ферромагнитных спла-

вов, у которых интервал мартенситного перехода лежит в районе комнатной температуры. Однако эти сплавы обладают хрупкостью и пониженной пластичностью, что является их существенным недостатком. Один из способов борьбы с хрупкостью — измельчение структуры за счет применения пластической деформации. Интенсивная пластическая деформация (ИПД) является способом получения мелкозернистой структуры металлов и сплавов, а также достижения высокопрочного состояния.

В настоящей работе представлены результаты по влиянию разных видов деформации на структуру и свойства синтезированного сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, и ее целью являлось изучение эволюции структуры в зависимости от способа пластической деформации.

2. Материал и методика исследования

Сплав $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ был выплавлен методом электродуговой плавки в атмосфере аргона. Гомогенизирующий отжиг проводили при температуре 1123 К в течение 24 ч с последующим охлаждением с печью, затем из слитка вырезали образцы. Образцы имели разную форму и размеры. Для прокатки — бруски квадратного сечения 5×5 мм. Для осадки — кубические образцы размером $5 \times 5 \times 5$ мм и пластинки размером $0.4 \times 5 \times 5$ мм. Для деформации кручением под давлением — пластинки размером $0.35 \times 5 \times 5$ мм.

Отожженные образцы деформировали разными способами: прокаткой при комнатной температуре

($T = 300$ К), осадкой при комнатной температуре, при температуре жидкого азота ($T = 77$ К) и при нагреве до $T = 873$ К, пластической деформацией кручением под высоким давлением при комнатной температуре.

Пластическую деформацию кручением осуществляли в наковальнях Бриджмена при давлении 8 ГПа при комнатной температуре. Угловая скорость вращения наковален при деформировании составляла 0.3 грм, углы поворота φ варьировали от 0 до 5 оборотов наковален, при этом число оборотов обозначали n .

После деформации сплава изучали микроструктуру и измеряли микротвердость. Структурные исследования выполнены на шлифах на оптическом микроскопе „Neophot-30“. Электронно-микроскопические исследования выполняли на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200СХ и сканирующем электронном микроскопе „Quanta-200“ в отделе электронной микроскопии ЦКП Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов ИФМ УрО РАН. Электронно-микроскопические исследования на просвет проводили на фольгах, приготовленных по стандартной методике, в режимах светлого и темнопольного изображения. Для идентификации фаз использовали метод микродифракции от выбранного участка.

Микротвердость измеряли на шлифах после травления на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при нагрузке 0.5 Н.

Рентгеноструктурные исследования осуществляли на аппарате ДРОН-6 в излучении CuK_{α} .

Измерения магнитной восприимчивости проводили в синусоидально изменяющемся переменном магнитном поле с амплитудой 8 Ое и частотой 80 Нз в широком диапазоне температур 78–350 К.

3. Результаты исследования и их обсуждение

Сплав $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ в высокотемпературной области находится в аустенитном состоянии и имеет кубическую решетку $L2_1$. При охлаждении от высокой температуры до температуры 310 К в аустенитной фазе наблюдается магнитный переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние [9]. При дальнейшем охлаждении до $T \approx 300$ К происходит мартенситное превращение. В исследуемом сплаве температура магнитного перехода и мартенситного превращения лежат близко друг к другу. После отжига сплав находится в поликристаллическом состоянии и имеет крупнозернистую структуру с размером зерен ≈ 200 – $500 \mu\text{m}$. Структура сплава при комнатной температуре двухфазная (рис. 1, *a*), состоит из $L2_1$ фазы и кристаллов мартенсита. Мартенситные кристаллы образуют своеобразные пакеты, в которых кристаллы располагаются чаще всего параллельно друг другу. Мартенситные пакеты разориентированы друг относительно друга на углы от 60 до 120 градусов. На

полированной поверхности шлифов отчетливо выявляется рельеф как отдельных кристаллов, так и пакетов мартенсита (см. рис. 1, *b*). Была исследована поверхность излома после отжига. Излом хрупкий с характерными участками скола. Кристаллы мартенсита выходят на поверхность излома.

После деформации прокаткой на 9.8% зерно измельчилось до среднего размера $60 \mu\text{m}$ (рис. 1, *c*). После деформации прокаткой в хрупком изломе наблюдали элементы микроструктуры — разнонаправленные пакеты мартенсита. Кроме этого видны отдельные более крупные мартенситные пластины. Обнаружены трещины, проходящие через кристаллы мартенсита, при этом мартенситные пакеты разрушаются. Микрорентгеноспектральный анализ показал отсутствие выделения частиц вторых фаз.

Деформацию осадкой осуществляли при разных температурах. Образцы в форме пластинок деформировали осадкой при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Средняя степень деформации составила 5%. Отметим, что на пластинчатых образцах степень деформации увеличивается от центра к краю образца. Поэтому изломы исследовали в разных участках образцов. При высокой температуре 873 К образцы были деформированы осадкой со степенью 44%. На рис. 2 представлена поверхность излома в центре и с краю образцов, деформированных осадкой. После деформации осадкой при комнатной температуре излом хрупкий. В изломах присутствует небольшое количество микротрещин. Видна деформированная мартенситная структура. Мартенситные пластины раздроблены, нарушена направленность мартенситной структуры (см. рис. 2). После осадки при низкой температуре также наблюдается хрупкое разрушение, часто мартенситные кристаллы выходят на поверхность излома. В области локализации деформации отдельные кристаллы и пакеты мартенсита изгибаются в процессе осадки при температуре жидкого азота (см. рис. 2, *c*). Мартенситные кристаллы частично разрушены как в центре, так и на краю образца. После деформации осадкой при $T = 873$ К в структуре сохраняются крупные зерна размером до $500 \mu\text{m}$. Разрушение происходит хрупко, преимущественно по границам зерен. На поверхности излома трещины отсутствуют. После разрушения наблюдается слоистый рельеф с деформированными кристаллами мартенсита (см. рис. 2, *e*).

На образцах исследуемого сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ после различных режимов обработки были проведены измерения микротвердости. В отожженном состоянии среднее значение микротвердости составляет 3000 МПа. В результате деформации прокаткой она увеличилась более, чем в полтора раза, до среднего значения 5200 МПа. После осадки при всех температурах микротвердость также повысилась. Наибольшее увеличение микротвердости наблюдается после осадки при комнатной температуре, среднее значение составило 4600 МПа.

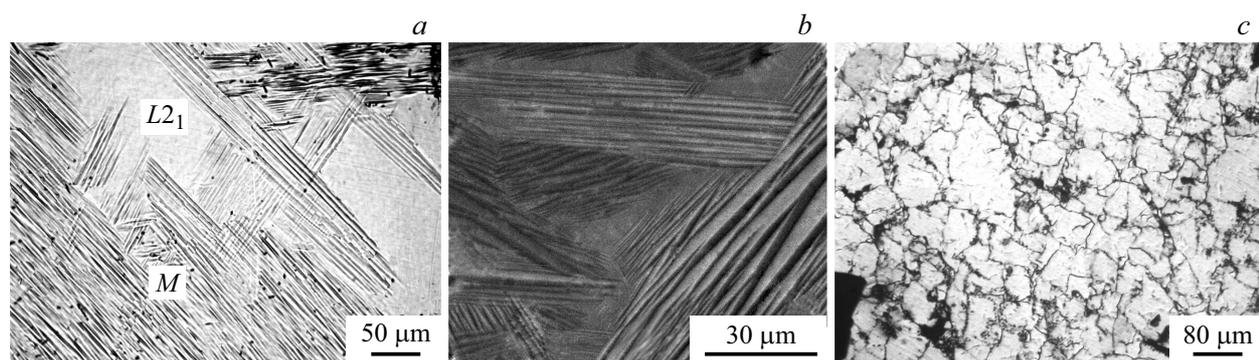


Рис. 1. Микроструктура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига при 1123 К и последующего охлаждения с печью (*a, b*) и после деформации прокаткой при комнатной температуре (*c*).

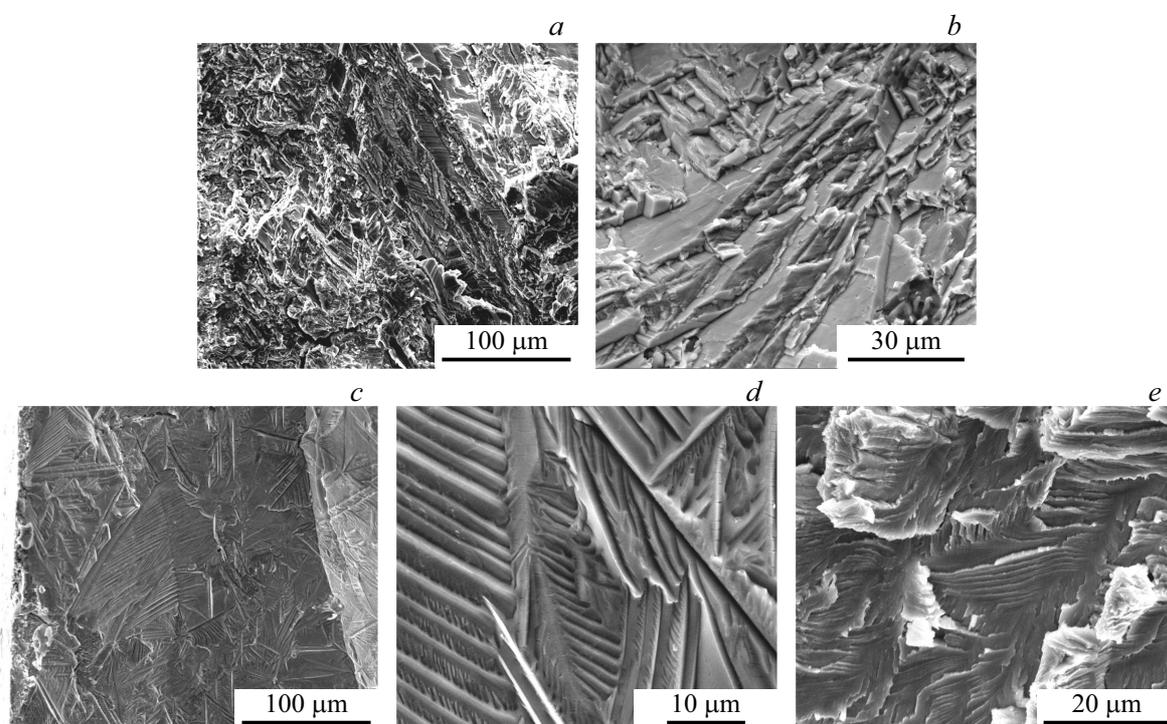


Рис. 2. Поверхность излома сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после деформации осадкой при температуре 300 К (*a, b*), 77 К (*c, d*), 873 К (*e*): *a, c* — центр; *b, d* — край образца.

Таким образом, исследования структуры и изломов сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после разных режимов деформации прокаткой и осадкой показали, что разрушение происходит хрупко, при этом микротвердость возрастает. По-видимому, это связано с малой пластичностью сплава и локализацией деформации при мартенситном превращении.

Представляло интерес провести исследование влияния интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением при комнатной температуре на структуру и свойства сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$. Отожженные образцы деформировали кручением при комнатной температуре в наковальнях Бриджмена под давлени-

ем 8 ГПа. Заметим, что при деформации кручением под давлением образцы деформируются неравномерно, степень деформации изменяется (увеличивается) от центра к краю образца. Поэтому исследование изломов проводилось в разных точках, начиная от края, на половине радиуса и в центре образцов.

На рис. 3 показана поверхность излома образцов, деформированных на разную степень (n от 0 до 2.5 оборотов) после ИПД при комнатной температуре на расстоянии половины радиуса. Как было отмечено ранее, после отжига излом хрупкий, на поверхности хорошо видна структура мартенсита в виде пакетов, а также отдельные крупные клиновидные кристаллы мартенсита (рис. 3, *a*).

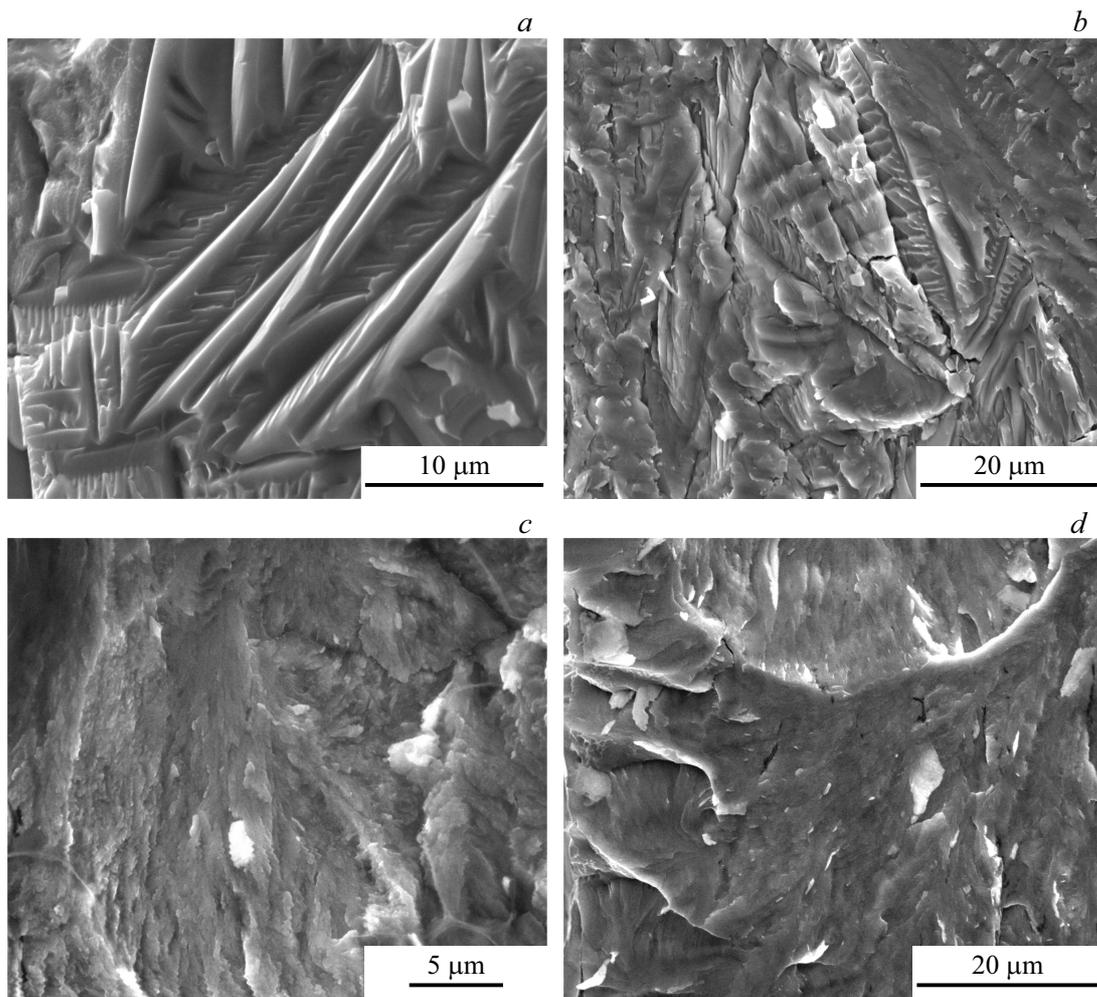


Рис. 3. Изломы сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ после отжига (*a*) и последующей деформации кручением под давлением 8 ГПа при комнатной температуре на расстоянии 0.5R: *b* — $\varphi = 90^\circ$; *c* — $n = 1$; *d* — $n = 2.5$ оборота.

После осадки, когда угол поворота наковальни $\varphi = 0^\circ$, на поверхности хрупкого излома образуется слоистый рельеф. С увеличением степени деформации слоистость в изломе исчезает. Появляются участки хрупкого скола, трещины (см. рис. 3, *b*) и деформированные пакеты мартенсита. После деформации на $n = 1$ и $n = 2.5$ оборота излом изменяется и становится хрупко-вязким, структура измельчается (см. рис. 3, *c, d*). После деформации на $n = 5$ оборотов излом становится вязким с образованием ямочного рельефа. Сплав переходит в нанокристаллическое состояние с размерами нанозерен ≈ 25 nm.

Исследования излома в центральной части образцов после ИПД на $\varphi = 90^\circ$ при комнатной температуре показали, что хорошо различимы мартенситные пакеты с деформированными внутри пакета кристаллами. В центральной части образцов, деформированных на $n = 1$ и $n = 2.5$ оборота наблюдается вязкий излом, структура измельчается. После деформации на 5 оборотов поверхность излома в центральной части полностью носит вязкий характер.

Электронно-микроскопические исследования структуры сплава показали, что после деформации при сдвиге под давлением на угол 90° наблюдается микрокристаллическая структура с размером кристаллитов от 15 до 80 nm. В отдельных участках сохраняется речечная структура. Увеличение степени деформации при ИПД до $n = 2.5$ оборотов приводит к дальнейшему измельчению структуры. Структура становится более однородной, и имеет равномерное нанокристаллическое строение, размеры кристаллитов изменяются от 10 до 100 nm (рис. 4).

Таким образом, отличительной особенностью структуры, сформированной при ИПД, является малый размер кристаллитов (зерен, субзерен, ячеек), большой объем доли границ структурных элементов, высокая плотность дефектов, что оказывает значительное влияние на физические свойства материалов.

После интенсивной пластической деформации под давлением 8 ГПа при комнатной температуре была измерена микротвердость образцов, деформированных с разной степенью. Установлено, что с увеличением

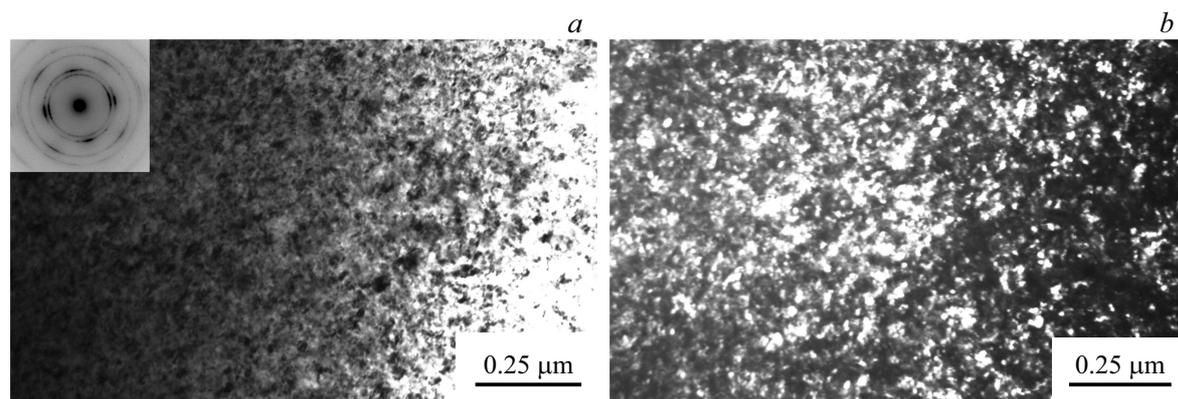


Рис. 4. Структура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига и последующей деформации кручением под давлением 8 ГПа при комнатной температуре на $n = 2.5$ оборота: *a* — светлопольное изображение; *b* — темнопольное изображение в рефлексе второго кольца.

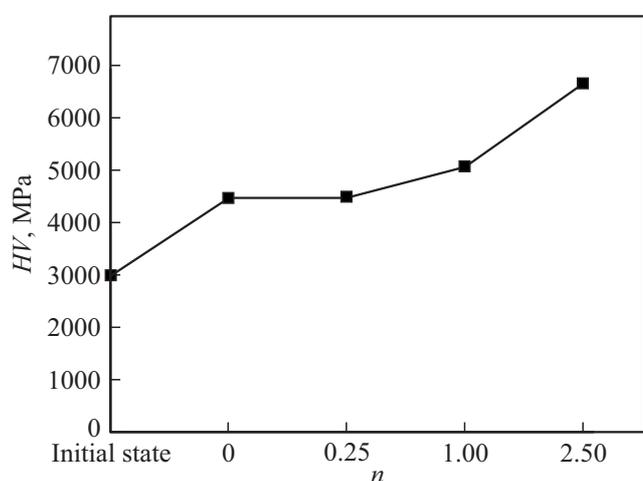


Рис. 5. Зависимость микротвердости сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ от степени деформации кручением под давлением 8 ГПа при комнатной температуре.

степени деформации от 0 до 5 оборотов наковальни микротвердость образцов возрастает в 1.5–2 раза по сравнению с отожженным состоянием. Максимальное упрочнение наблюдали после деформации кручением на $n = 2.5$ оборота (рис. 5). По-видимому, повышение микротвердости связано с образованием нанокристаллической структуры.

Магнитные измерения на образцах после интенсивной пластической деформации сплава под давлением 8 ГПа при комнатной температуре показали, что магнитная восприимчивость становится ничтожно мала по величине, практически не зависит от температуры, и какие-либо аномалии в диапазоне критических температур мартенситного и магнитного превращения отсутствуют. Эксперименты показали, что на температурных зависимостях магнитной восприимчивости в слабом магнитном поле температуры Кюри и мартенситного превращения не проявляются. В то время в недеформированном

состоянии, на температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдается максимум вблизи температур мартенситного превращения и температуры Кюри аустенита, что было ранее показано в [9]. Вероятно, атомное разупорядочение и наноструктуризация изучаемого сплава методом ИПД кручением в наковальных Бриджмена до размеров 100 нм приводят к подавлению обратимых магнитоуправляемых эффектов памяти формы. Подобный эффект был обнаружен и на сплавах $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ и $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$ в работе [13].

4. Заключение

Проведены исследования микроструктуры, изломов, магнитной восприимчивости и микротвердости сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ с эффектом памяти формы после деформации различными способами: прокаткой, осадкой при разных температурах и интенсивной пластической деформации кручением под давлением 8 ГПа при комнатной температуре.

Показано, что после деформации прокаткой и осадкой наблюдается хрупкое разрушение. Деформация приводит к упрочнению сплава, которое зависит от вида и степени деформации. После деформации прокаткой наблюдалось увеличение микротвердости в 1.5 раза по сравнению с отожженным состоянием.

Установлено, что после интенсивной пластической деформации кручением под давлением 8 ГПа наблюдается существенное измельчение зеренной структуры. С ростом степени деформации кручением от 0 до 2.5 оборотов уменьшается размер кристаллитов, образуется нанокристаллическая структура с фрагментами зерен до 10 нм.

Установлено, что после интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением с увеличением степени деформации наблюдается переход структуры от микрокристаллического к нанокристаллическому состоянию, рост доли вязкой составляющей в изломе, снижение уровня магнитной восприимчивости и

повышение микротвердости. Максимальное упрочнение наблюдали после деформации кручением на 2.5 оборота.

Благодарности

Авторы благодарят В.П. Пилюгина за эксперименты, связанные с интенсивной пластической деформацией, Н.В. Николаеву за проведение исследований на сканирующем микроскопе, а также Е.Г. Герасимову за магнитные измерения и обсуждение результатов исследований.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Структура“ АААА-А18-118020190116-6.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, В.В. Коледов, В.В. Ховайло, С.В. Таскаев, В.Г. Шавров. УФН **176**, 900 (2006).
- [2] V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy. Phys. Met. Metallography **112**, 633 (2011).
- [3] Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов. ФТТ **56**, 1583 (2014).
- [4] В.М. Счастливец, Ю.В. Калетина, Е.А. Фокина. Мартенситное превращение в магнитном поле. УрО РАН, Екатеринбург (2007). 322 с.
- [5] Р.Р. Файзуллин, А.В. Маширов, В.Д. Бучельников, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, С.В. Таскаев, М.В. Жуков. Радиотехника и электроника **61**, 994 (2016).
- [6] Y. Liu, Zhang, D. Xing, H. Shen, D. Chen, J. Liu, J. Sun. J. All. Comp. **616**, 184 (2014).
- [7] V.A. Chernenko, J.M. Barandiaran, J.R. Fernandez, D.P. Rojas, J. Gutierrez, P. Lazpita. I. Ogue. JMMM **324**, 3519 (2012).
- [8] Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов, В.М. Счастливец, В.С. Гавико, П.Б. Терентьев. ФТТ **57**, 361 (2015).
- [9] Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов, В.М. Счастливец, Е.А. Фокина, П.Б. Терентьев. ФММ **114**, 911 (2013).
- [10] Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов, П.Б. Терентьев, А.Ю. Калетин. ФТТ **61**, 769 (2019).
- [11] A.V. Irzhak, D.I. Zakharov, V.S. Kalashnikov, V.V. Koledov, D.S. Kuchin, G.A. Lebedev, P.V. Lega, E.P. Perov, N.A. Pikh-tin, V.G. Pushin, I.S. Tarasov, V.V. Khovailo, V.G. Shavrov, A.V. Shelyakov. J. Commun. Tech. Electr. **55**, 818 (2010).
- [12] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa. Appl. Phys. Lett. **85**, 4358 (2004).
- [13] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев. ФТТ **53**, 89 (2011).

Редактор Т.Н. Василевская