

05
Высокотемпературный эффект памяти формы и термоупругое мартенситное превращение $B2-L1_0$ в интерметаллическом соединении NiMn

© В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, Е.Б. Марченкова, Е.С. Белослудцева, В.А. Казанцев, Н.И. Коуров

Институт физики металлов УрО РАН,
 620990 Екатеринбург, Россия
 e-mail: pushin@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 16 июля 2012 г.)

Методами измерений электросопротивления и коэффициента теплового расширения, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, дифракции электронов и рентгеновских лучей в широком интервале температур исследованы свойства, мартенситное превращение и структура мартенситной фазы сплавов состава, близкого к стехиометрическому эквиатомному $Ni_{50}Mn_{50}$. Обнаружено, что сплавы $Ni_{50}Mn_{50}$ и $Ni_{49}Mn_{51}$ испытывают высокообратимое термоупругое мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow L1_0$ и демонстрируют связанные с ним высокотемпературные деформации превращения и эффект памяти формы. Определены критические температуры, объемный ($\Delta V/V = \pm 1.7\%$) и линейные размерные эффекты прямого и обратного мартенситных превращений и температурные зависимости параметров решетки мартенсита и аустенита сплавов. Установлено, что тетрагональный $L1_0$ -мартенсит имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких когерентных пластин нано- и субмикроструктурных кристаллов с плоскими границами габитусов, близкими $\{111\}_{L1_0}$, попарно двойникованных по системе двойнивающего сдвига $\{111\}\{11\bar{2}\}_{L1_0} \parallel \{011\}\{01\bar{1}\}_{B2}$.

Введение

Сплавы, испытывающие термоупругие мартенситные превращения (ТМП) при изменении температуры, давления или в процессе деформации, обладают уникальными и практически привлекательными функционально-механическими свойствами [1–4]. Пока практическое использование находят лишь атомно-упорядоченные сплавы на основе никелида титана с ТМП и связанными с ними одно- и многократно реализуемыми эффектами памяти формы (ЭПФ) и псевдоупругости (ЭПУ) [1–11]. Однако даже эти сплавы не обладают высокотемпературным ЭПФ, т.е. при температурах существенно выше комнатной [1,2,8].

Как известно, в сплавах системы Ni–Mn вблизи эквиатомного состава при охлаждении происходят два фазовых структурных превращения: $\gamma \rightarrow \beta$ при температурах, близких к 1150–1200 К, и $\beta \rightarrow \Theta$ при температурах, близких к 970–990 К [12,13]. Существующая при высоких температурах γ -фаза в сплаве $Ni_{50}Mn_{50}$ имеет неупорядоченную ГЦК-решетку типа A1 с параметром $a_\gamma = 0.3651$ nm [13,14]. Напротив, парамагнитная β -фаза, которая возникает при высокотемпературном фазовом превращении $\gamma \rightarrow \beta$, приобретает ОЦК-решетку, атомноупорядоченную по типу B2. Структура тетрагональной антиферромагнитной Θ -фазы, образующейся при втором фазовом превращении $\beta \rightarrow \Theta$, является атомноупорядоченной по типу $L1_0$ [12–15]. Считается, что первый фазовый структурный переход $\gamma(A1) \rightarrow \beta(B2)$ происходит по диффузионно контролируемому механизму, обеспечивая процесс атомного упорядочения и кристаллоструктурной перестройки решетки в B2-фазу,

а второй $\beta(B2) \rightarrow \Theta(L1_0)$ имеет бездиффузионный характер и происходит по мартенситному механизму с достаточно узким температурным гистерезисом [13–15].

Высокотемпературное структурное фазовое превращение $B2 \rightarrow L1_0$ наблюдали во многих бинарных и многокомпонентных интерметаллических сплавах на основе никеля и титана: Ni–Mn, Ni–Al, Ni–Mn–Al, Ni–Al–Co, Ti–Rh, Ti–Ir, Ti–Rh–Ni, Ti–Ir–Ni и др. [12–19]. Можно было предположить, что данное превращение в сплавах на основе указанных интерметаллических соединений также имеет характер термоупругого мартенситного перехода и это должно обуславливать в них эффекты памяти формы [20]. Однако из-за высокой температуры фазовых переходов в сплавах механизмы структурных превращений и, соответственно, наличие эффектов памяти выяснить однозначно весьма затруднительно, в том числе и вследствие их повышенной хрупкости. Настоящая работа посвящена исследованию особенностей фазового превращения $\beta \leftrightarrow \Theta$ в интерметаллическом соединении $Ni_{50}Mn_{50}$, используя эксперименты *in situ* по непосредственному изучению физико-механических свойств, структурных и фазовых изменений в широком интервале температур, включая температуры $B2 \leftrightarrow L1_0$.

1. Материал и методики экспериментов

В настоящей работе были исследованы сплавы на основе NiMn двух близких составов $Ni_{50}Mn_{50}$ и $Ni_{49}Mn_{51}$. Исходными компонентами для изучаемого материала

Таблица 1. Температуры начала (M_s, A_s) и конца (M_f, A_f) прямого (M_s, M_f) и обратного (A_s, A_f) мартенситного превращения и его гистерезис (Δ) в сплаве Ni₅₀Mn₅₀

Методы исследования	Температуры мартенситных превращений, К				
	M_s	M_f	A_s	A_f	Δ
Электросопротивление $\rho(T)$	970	920	970	1020	50
Коэффициент линейного расширения $\Delta L/L_0(T)$	960	940	970	990	30

служили высокочистые никель NO (99.999%) и электролитический марганец (чистотой 99.99%). Сплавы выплавляли методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного аргона. Для гомогенизации их подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом в вакууме при температуре 1173 К. Слитки разрезали на электроискровом станке на пластины, которые затем вновь подвергали гомогенизирующему отжигу в состоянии $\beta(B2)$ -фазы с последующей закалкой в воду или путем замедленного охлаждения (~ 100 К/ч) от температуры 1073 или 1173 К.

Электросопротивление $\rho(T)$ сплава измеряли потенциометрическим методом по схеме двойного моста в интервале температур от 100 до 1170 К. Коэффициент теплового расширения определяли на кварцевом dilatометре DL-1500 RHP фирмы ULVAC-SINKU RIKO (Япония) в интервале температур 300–1100 К. Кварцевый датчик имеет малый коэффициент линейного расширения: в интервале от 0 до 1373 К $\alpha_k \approx 0.55 \cdot 10^{-6}$ 1/К. В качестве эталона использовался пирокс, содержащий 82% Ni, 7% Cr, 5% W, 3% Mn и 3% Fe. Температуры структурных превращений были установлены по методу двух касательных.

Рентгеноструктурный анализ проводили на аппарате ДРОН-3М в медном излучении $\text{CuK}\alpha$, монохроматизированном графитовым монокристаллом. Образцы исследовали после закалки при комнатной температуре, а также в высокотемпературной вакуумируемой камере ГПВТ-2000 при нагреве до температуры 1100 К и последующем охлаждении. Температуры начала и конца прямого мартенситного превращения устанавливали по появлению отражений мартенситной фазы и исчезновению отражений B2-аустенитной фазы соответственно.

Электронно-микроскопическое изучение выполняли на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200CX, CM-30 и сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus, оборудованном системами EDS и EBSD, в отделе электронной микроскопии ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН. Электронно-микроскопические исследования на просвет проводили в режимах светлого и темного полей. Для идентификации фаз использовали метод микродифракции от выбранного участка.

2. Результаты исследования и их обсуждение

2.1. Влияние температуры

При изучении фазовых переходов важную информацию о температуре и характере превращений дают исследования температурных зависимостей физических свойств. Метод электросопротивления $\rho(T)$ часто используется для изучения фазовых структурных превращений в сплавах на основе интерметаллидов [1–10]. Выполненные нами измерения $\rho(T)$ показали, что исследованные в настоящей работе сплавы Ni₅₀Mn₅₀ и Ni₄₉Mn₅₁ имеют два фазовых перехода. Так, в соединении Ni₅₀Mn₅₀ первый протекает в интервале температур 1100–1150 К и сопровождается снижением $\rho(T)$, а второй в интервале 920–1020 К и сопровождается ростом $\rho(T)$ (рис. 1). При нагреве, напротив, $\rho(T)$ с характерными температурными гистерезисами изменяется в противоположную сторону. Важно также отметить, что ход зависимости $\rho(T)$ в первом термоцикле практически не изменился и после десяти термоциклов мартенситного превращения. По кривой $\rho(T)$ были определены критические температуры начала (M_s, A_s) и конца (M_f, A_f) прямого (M_s, M_f) и обратного (A_s, A_f) мартенситного превращения, которые составляют $M_s = 970$ К, $M_f = 920$ К; $A_s = 970$ К, $A_f = 1020$ К (табл. 1).

Измерения линейного коэффициента расширения, выполненные на сплавах Ni₅₀Mn₅₀ и Ni₄₉Mn₅₁, представ-

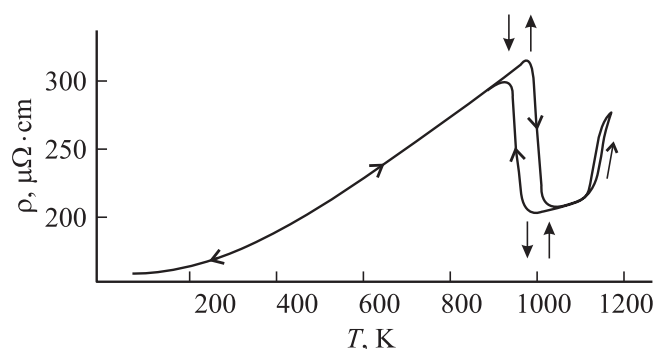


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ (в термоцикле измерений: комнатная температура, $RT \rightarrow 1170$ К $\rightarrow RT \rightarrow$ температура кипения жидкого азота, $T_{in} \rightarrow RT$).

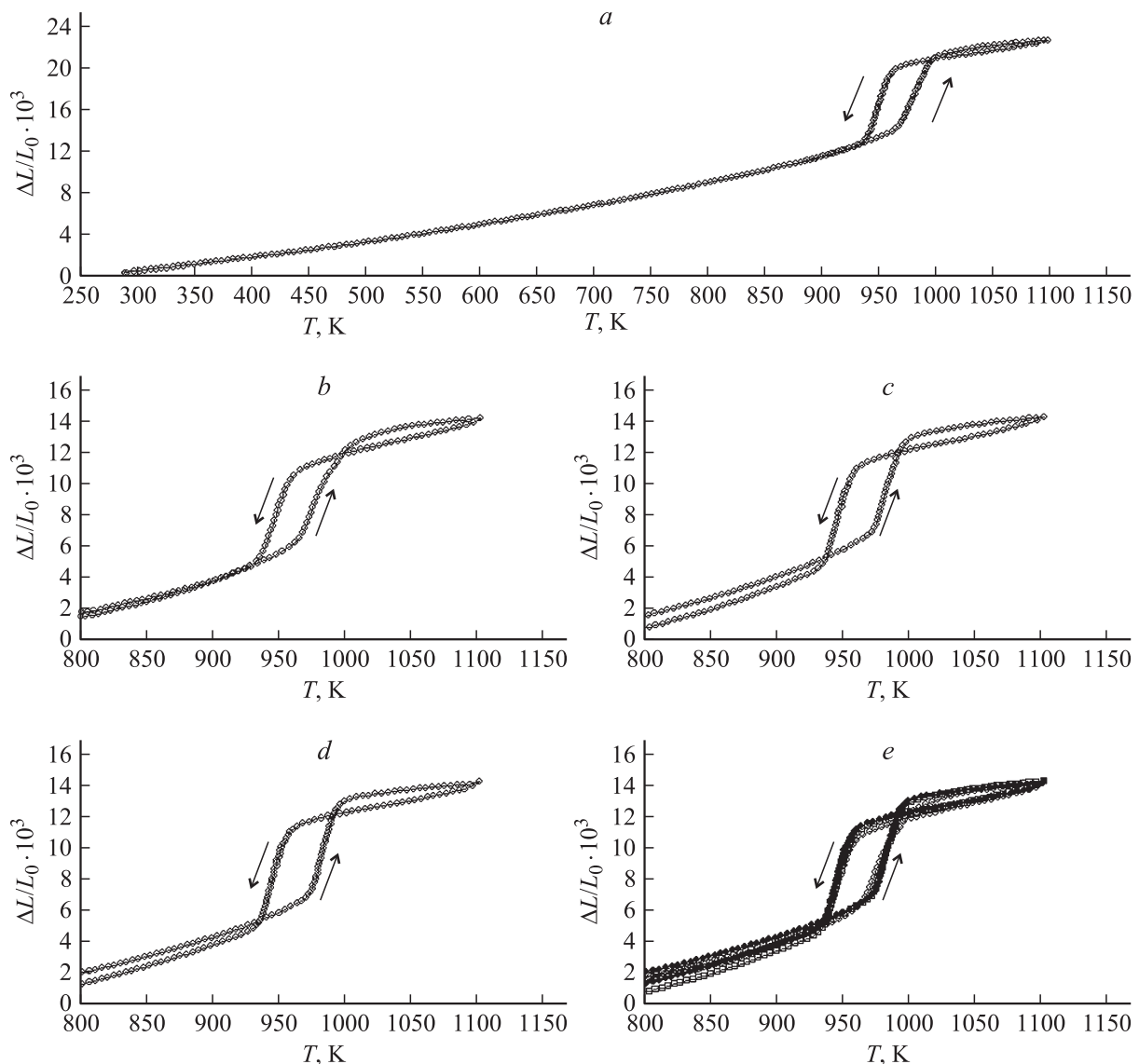


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения $\Delta L/L_0(T)$: *a* — сплав $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ (термоцикл $RT \rightarrow 1170\text{K} \rightarrow RT$), *b–e* — сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (фрагменты кривых в термоцикле $800 \rightarrow 1100 \rightarrow 800\text{K}$ для трех образцов кубической формы взаимно ортогональных ориентаций (*b, c, d*) и их суперпозиция (*e*)).

лены на рис. 2. Измерения были проведены на образце кубической формы сплава $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ и на трех образцах кубической формы вдоль различных взаимно ортогональных ориентаций сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ при нагреве в интервале температур от 290 до 1100 К и последующем охлаждении, что позволило непосредственно определить не только линейные эффекты $\Delta L/L$, но в последнем случае и объемный эффект превращения $\Delta V/V$, а также критические температуры ТМП (табл. 1). Объемный эффект превращения составил $\pm(1.7-1.8\%)$. Сравнивая данные, полученные по измерениям $\rho(T)$ (рис. 1) и $\Delta L/L_0(T)$ (рис. 2), можно заключить, что температуры мартенситного перехода, установленные по этим зависимостям (табл. 1), весьма удовлетворительно совпадают для сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$.

По данным рентгеноструктурного анализа сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ при комнатной температуре имеют тетрагональную ГЦТ-решетку $L1_0$ с параметрами элементарной ячейки, близкими к $a = 0.3740\text{ nm}$, $c = 0.3520\text{ nm}$, $c/a = 0.94$ (рис. 3). Рентгенографически и электрономикроскопически установлено также, что закаленные сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ при комнатной температуре являются практически однофазными, и в них присутствуют только кристаллы мартенсита с тетрагональной $L1_0$ -структурой.

Рентгендифрактометрические исследования *in situ* показали, что при нагреве от комнатной температуры до 1100 К сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ испытывает обратное превращение $L1_0 \rightarrow B2$. При температуре 1100 К он имеет $B2$ -решетку с параметром элементарной ячейки

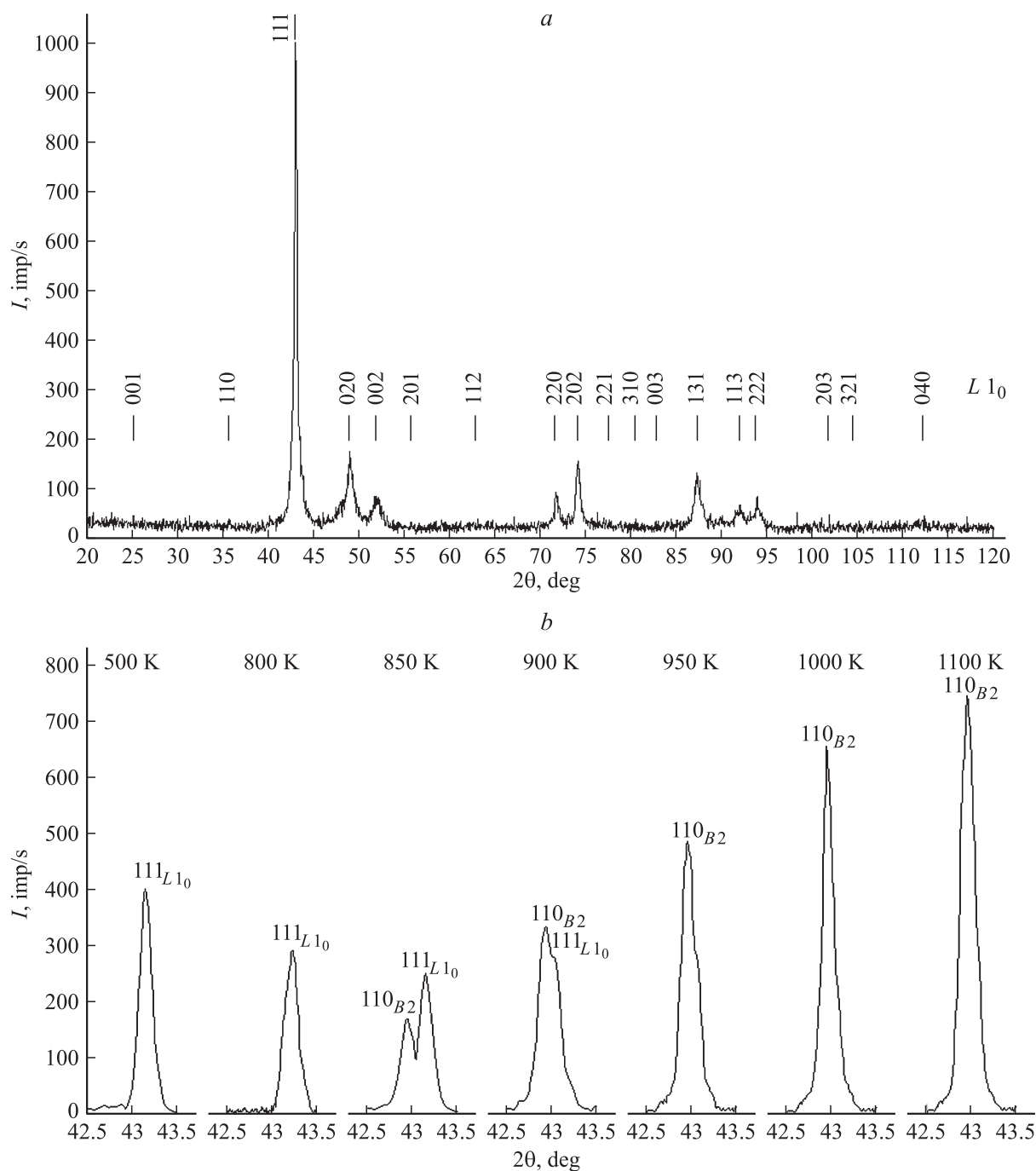


Рис. 3. Спектр рентгеновских линий $L1_0$ -мартенсита при комнатной температуре (а) и профили рентгеновских линий 110_{B2} и 111_{L1_0} при различных температурах измерений (b) сплава $Ni_{50}Mn_{50}$.

$a_{B2} = 0.2988$ nm. На рентгеновских дифрактограммах идентифицируются только брэгговские отражения $B2$ -фазы с острыми симметричными пиками (рис. 3, b). При понижении температуры съемки происходит уменьшение интенсивности брэгговских отражений, в том числе линии 110_{B2} , вплоть до температуры M_s . Вблизи нее наблюдается вначале появление асимметричного „наплыва“ со стороны больших углов 2θ (при 950 K), а затем и расщепление линии 110_{B2} на две: 110_{B2} и 111_{L1_0} .

Появление линии 111_{L1_0} и ряда других свидетельствует о начале образования $L1_0$ -фазы. Дальнейшее охлаждение приводит к росту интенсивности линии 111_{L1_0} и исчезновению линии 110_{B2} ниже M_f , означая завершение превращения $B2 \rightarrow L1_0$.

Были определены параметры a и c мартенситной фазы $L1_0$ при различных температурах исследования и построена их температурная зависимость (рис. 4). Установлено, что с понижением температуры величина

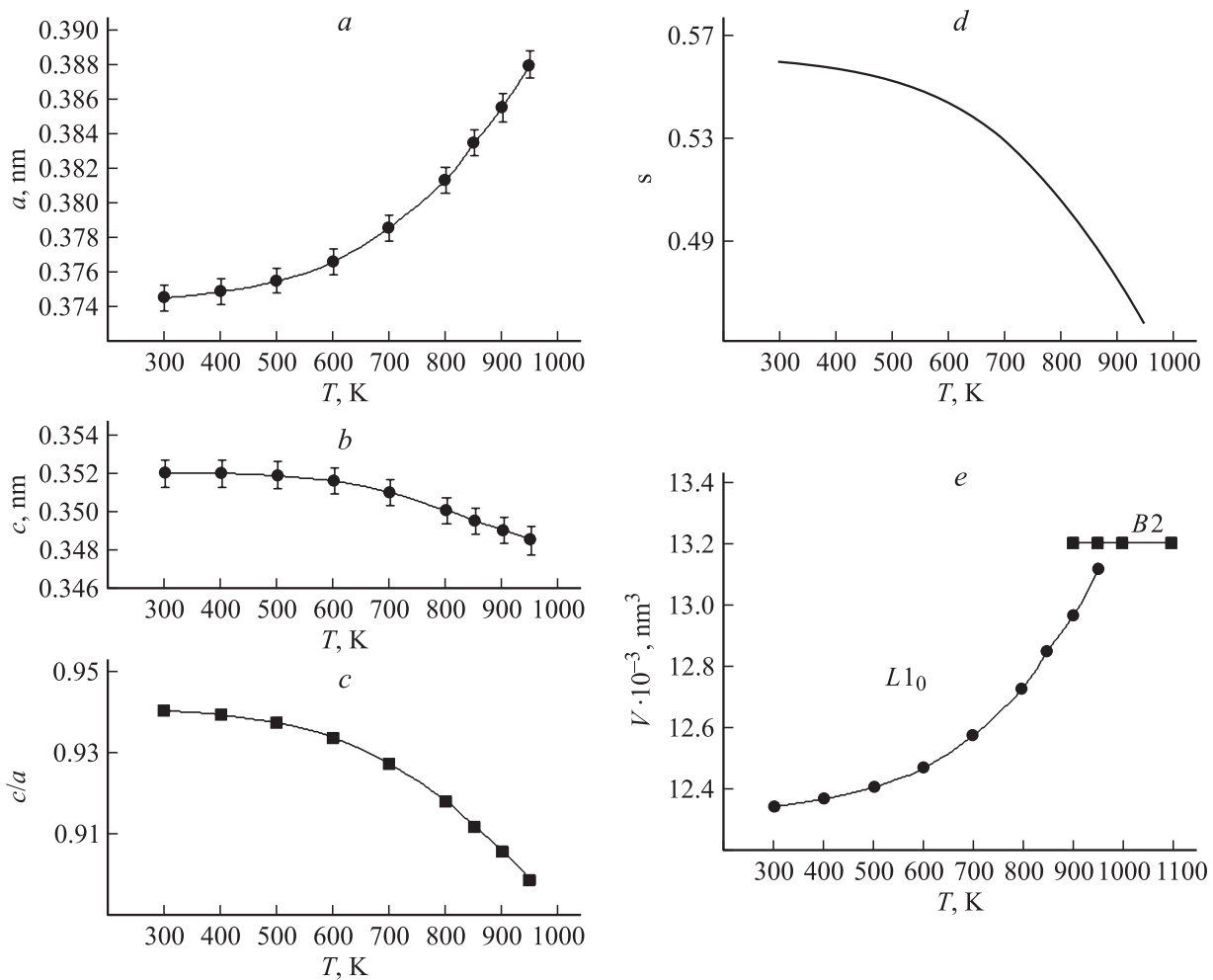


Рис. 4. Температурные зависимости параметров решетки $L1_0$ -фазы (a , c и их отношения c/a) величины двойникового сдвига s и удельного объема V_{B2} - и V_{L1_0} -фаз в сплаве $Ni_{50}Mn_{50}$.

a снижается, c , напротив, увеличивается, а их отношение, определяющее степень тетрагональности c/a , растет, изменяясь от 0.90 до 0.94. Таким образом, при охлаждении в процессе мартенситного превращения и после его завершения происходит сжатие решетки тетрагональной фазы вдоль оси a и растяжение вдоль оси c . При температуре 300 К значения параметров решетки $L1_0$ -мартенситной фазы становятся равными значениям, полученным при закалке сплава. Расчеты величины двойникового сдвига s , определяемой условием $\{2(c/a)^2 - 1\}/\sqrt{2(c/a)}$ [15], показали, что она так же, как c и a , имеет нелинейную от температуры зависимость, изменяясь от 0.458 при температуре начала мартенситного превращения (M_s) до 0.560 при комнатной температуре. Значения s для известных материалов с термоупругими мартенситными превращениями и связанными с ними эффектами памяти формы составляют 0.400 для сплава Ni–Al, 0.363 для сплава Cu–Zn–Ga [15] и 0.310 для Ti–Ni [8]. Эти значения сравнимы с величиной s для сплава NiMn вблизи M_s ,

указывая на достаточно высокую вероятность (или легкость осуществления [15]) двойникового сдвига в $L1_0$ -мартенсите и термоупругий механизм его образования, что собственно и наблюдается при электронно-микроскопических исследованиях.

Расчитанные температурные изменения удельных объемов $B2$ - и $L1_0$ -фаз представлены на рис. 4, e . Образование $L1_0$ -мартенситной фазы при охлаждении до температуры M_s происходит с уменьшением объема, близким -0.75% , в точке начала фазового превращения. При дальнейшем понижении температуры V_{L1_0} продолжает уменьшаться, достигая при температуре M_f по данным dilatометрии объемного эффекта превращения $\Delta V/V = -(1.7-1.8\%)$. Отметим, что эти данные согласуются с результатами работы [14], в которой $\Delta V/V$ для обратного $L1_0 \rightarrow B2$ -превращения составил 1.6% по расчетам определенных методом нейтронографии *in situ* параметров решетки фаз и, с другой стороны, близко значению $\Delta V/V = -0.74\%$, полученному экстраполирующей рентгеновских данных и приведенному в работе [13].

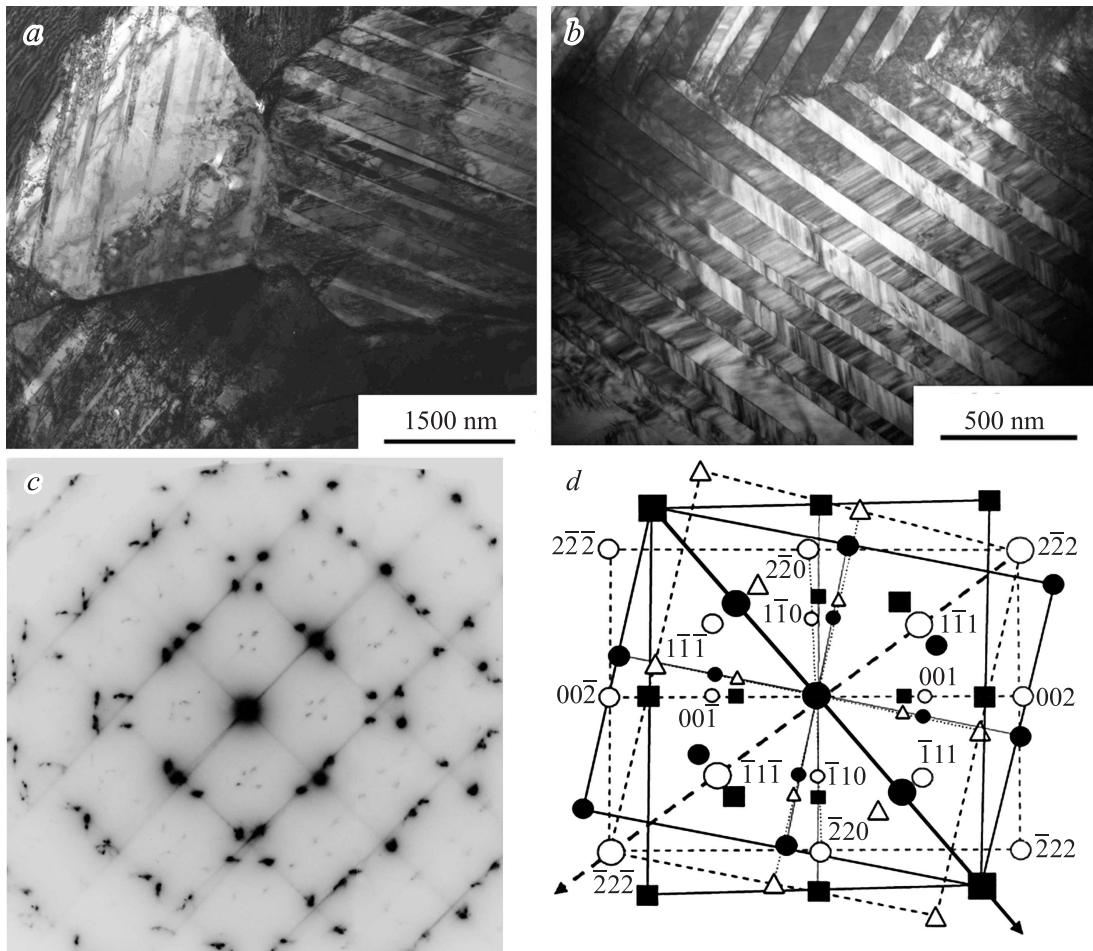


Рис. 5. Типичные электронно-микроскопические изображения (*a, b*) структуры $L1_0$ -мартенсита закаленного от 1073 К сплава $Ni_{50}Mn_{50}$ при комнатной температуре и микроэлектроннограмма, соответствующая попарнодвойникованным $L1_0$ -кристаллам (*c*) (ось зоны близка $(110)_{ГЦТ}$), и схема ее расшифровки (*d*).

2.2. Электронная микроскопия

При электронно-микроскопических исследованиях было установлено, что закаленные сплавы $Ni_{50}Mn_{50}$ и $Ni_{49}Mn_{51}$ в мартенситном состоянии имеют ряд характерных особенностей морфологии и внутренней структуры кристаллов мартенсита. Мартенсит представляет собой иерархию пакетов, состоящих из 24 вариантов попарно двойникованных параллельных пластин с совершенно плоскими когерентными границами раздела между ними и тонкими внутренними вторичными нанодвойниками (рис. 5, 6). При следовом анализе и расшифровке микроэлектроннограмм установлено, что кристаллы мартенситной фазы имеют ГЦТ-структуру, габитус, близкий $(111)_{ГЦТ}$, и двойникованы по тем же плоскостям $(111)_{ГЦТ}$. Присутствующие сверхструктурные отражения типа 001 и 110 свидетельствуют, что мартенситная фаза является атомноупорядоченной по типу $L1_0$ (рис. 5, 6).

В более мелкодисперсных зернах (размером до $5 \mu m$) наблюдается, как правило, один пакет (рис 5, *a*). Межзеренные границы часто имеют округло-ступенчатую

форму. В более крупных зернах пакеты стыкуются по межпакетным границам, которые, как правило, могут быть как плоскими, так и не плоскими, хотя и разделяют когерентно сопряженные тетрагональные c -домены (ср. рис. 5, *b*, 6, *a*, *d*). Мартенситные кристаллы в пакетах находятся в попарнодвойниковом соответствии и ориентационно связаны соотношением, близким бейновскому, $\{001\}_{B2} \parallel (001)_{L1_0}$; $\langle 110 \rangle_{B2} \parallel [100]_{L1_0}$; $\langle \bar{1}10 \rangle_{B2} \parallel [010]_{L1_0}$ как в пределах пакета, так и с кристаллами в соседних пакетах.

Наличие в мартенситной структуре сплавов иерархии пакетов двойников может быть следствием действия многозародышевого механизма превращения или результатом последующего аккомодационного адаптивного двойникования, прогрессирующего по мере охлаждения мартенсита. Считается, что основной причиной образования хорошо организованной иерархии когерентных кристаллов-двойников в сплавах Ni–Mn являются упругие напряжения, возникающие и обычно накапливаемые в процессе термоупругих мартенситных превращений. О термоупругом механизме перехода также свидетель-

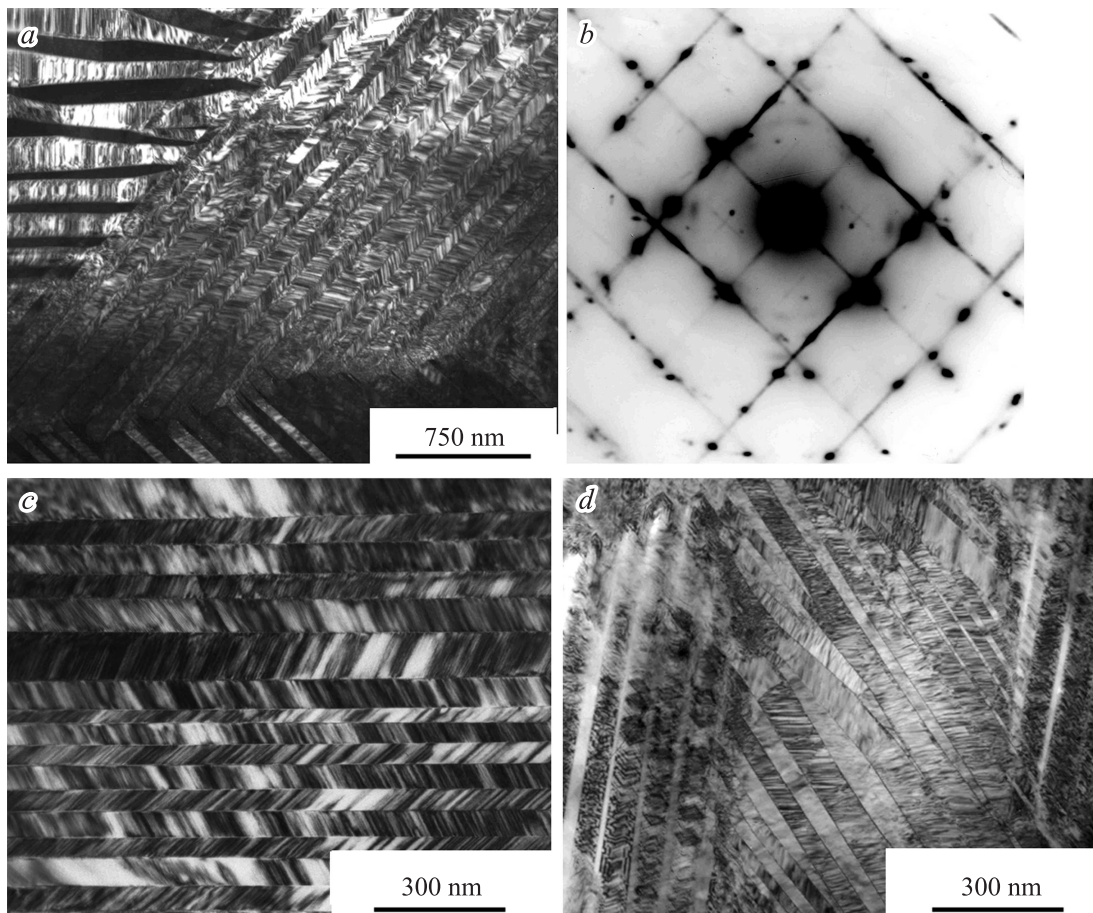


Рис. 6. Типичные электронно-микроскопические изображения сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, подвергнутого закалке от 1173 К в воду (*a*) (*b* — соответствующая микроэлектроннограмма), последующему нагреву до 870–900 К и охлаждению на воздухе до комнатной температуры (*c*) или медленному охлаждению от температуры 1073 К (~ 100 deg/h) (*d*).

стует практическое отсутствие дислокаций в кристаллах $L1_0$ -мартенсита сплавов в отличие от нетермоупругого мартенсита, характеризуемого высокой плотностью дислокаций [20]. Конечно, анализировать возможность реализации мартенситного превращения по термоупругому механизму предпочтительнее по данным характеристик сплава не при комнатной температуре, а при температурах превращения. Так, нами ранее при прямых электронно-микроскопических экспериментах *in situ* в сплавах никелида титана был установлен, например, обратимый механизм перемещения когерентных межфазных границ кристаллов мартенсита при росте (или исчезновении) [8], однако в сплаве NiMn при высокой температуре мартенситного перехода эти исследования весьма затруднительны и пока не представляются возможными.

С данными просвечивающей электронной микроскопии согласуются результаты, полученные на массивных образцах в сканирующем электронном микроскопе (рис. 7). Установлено, что в пределах крупных зерен мартенсит состоит из пакетов параллельных кристаллопластин, расположенных относительно друг друга под

разными углами, определяемыми в соответствии с ориентационными соотношениями, близкими бейновским, а в более мелких его морфология, как правило, является однопакетной (рис. 7, *a-d*). Следует отметить, что повышенная травимость границ „бывших“ зерен исходной $B2$ -фазы, которую демонстрируют изображения на рис. 7, *a, b*, по данным энергодисперсионного рентгеновского элементного микроанализа обусловлена в основном наличием оксидов и сульфидов марганца. По-видимому, данный факт отчасти объясняет повышенную хрупкость интерметаллидов на основе NiMn и межзеренный механизм их хрупкого разрушения (рис. 7, *f*). Образование оксидов было установлено в сплавах и после длительных высокотемпературных рентгеновских исследований *in situ* (табл. 2, рис. 7, *e*).

2.3. Влияние термообработки

Исследование влияния режима термообработки на микроструктуру сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ показало следующее. По сравнению со сплавами после закалки от 1073 К (рис. 5) закалка в воду от более высоких

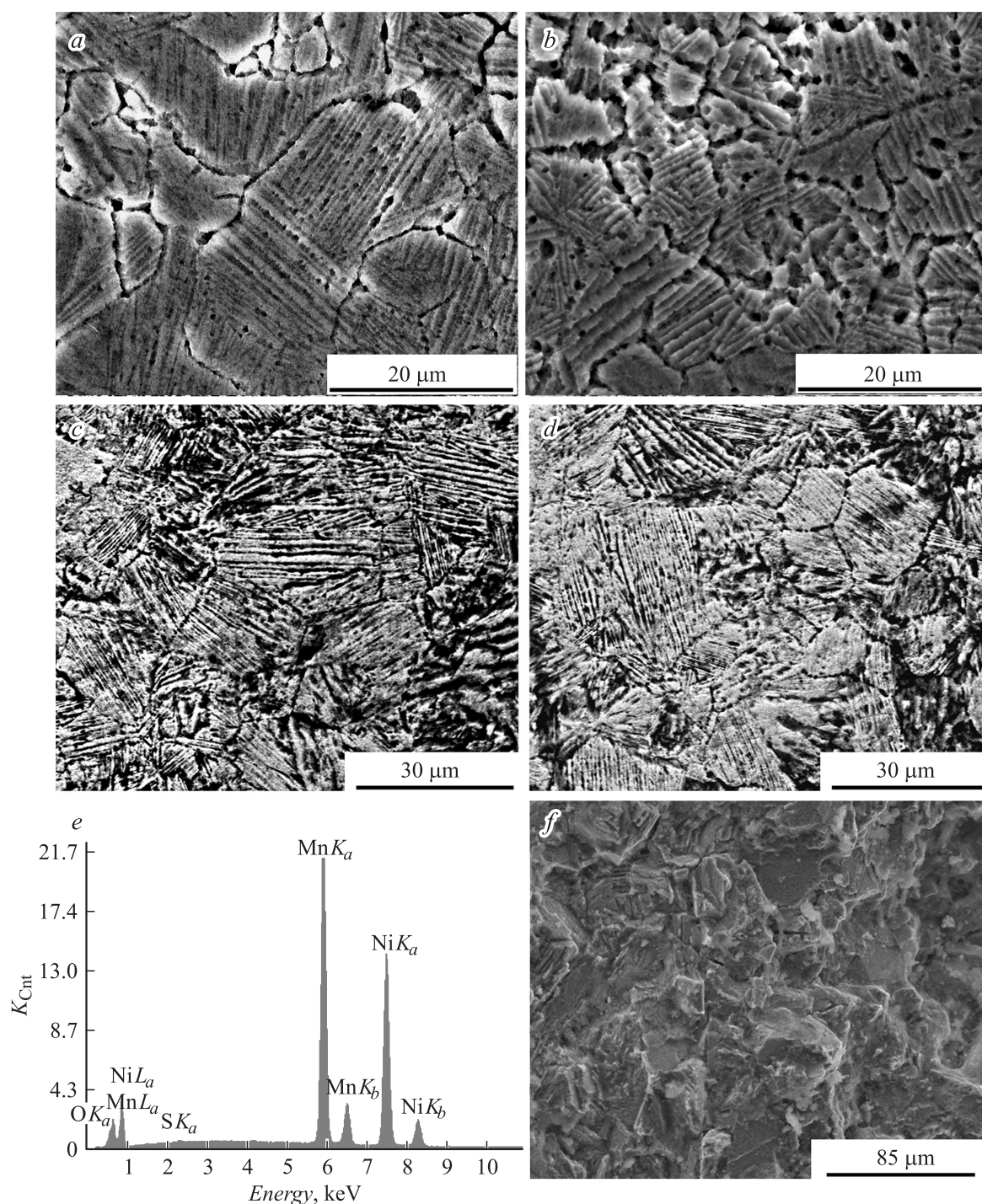


Рис. 7. Типичные электронно-микроскопические изображения $L1_0$ -мартенсита закаленных от 1073 К сплавов $Ni_{50}Mn_{50}$ (a, c, e) и $Ni_{49}Mn_{51}$ (b, d, f) в режиме сканирования на отражение. На рис. 7, e приведен спектр характеристического рентгеновского излучения, содержащий линии Ni, Mn, O и S сплава $Ni_{50}Mn_{50}$ после рентгеновских исследований *in situ* в цикле „нагрев до 1100 К—охлаждение до комнатной температуры“ (химический состав приведен в табл. 2).

температур (в частности, 1173 К, рис. 6, a) в обоих сплавах приводит к некоторому измельчению кристаллов $L1_0$ -мартенсита, появлению линзовидного характера части первичных двойников в пакетах и к увеличению числа вторичных нанодвойников и пачек дефектов упа-

ковки (ср. рис. 5 и 6). Это не только сопровождается уширением рентгеновских отражений мартенситной фазы, но и наблюдением на микроэлектронограммах интенсивных тяжей вдоль нормалей к плоскостям типа $\{111\}_{ГЦТ}$ (рис. 6, b).

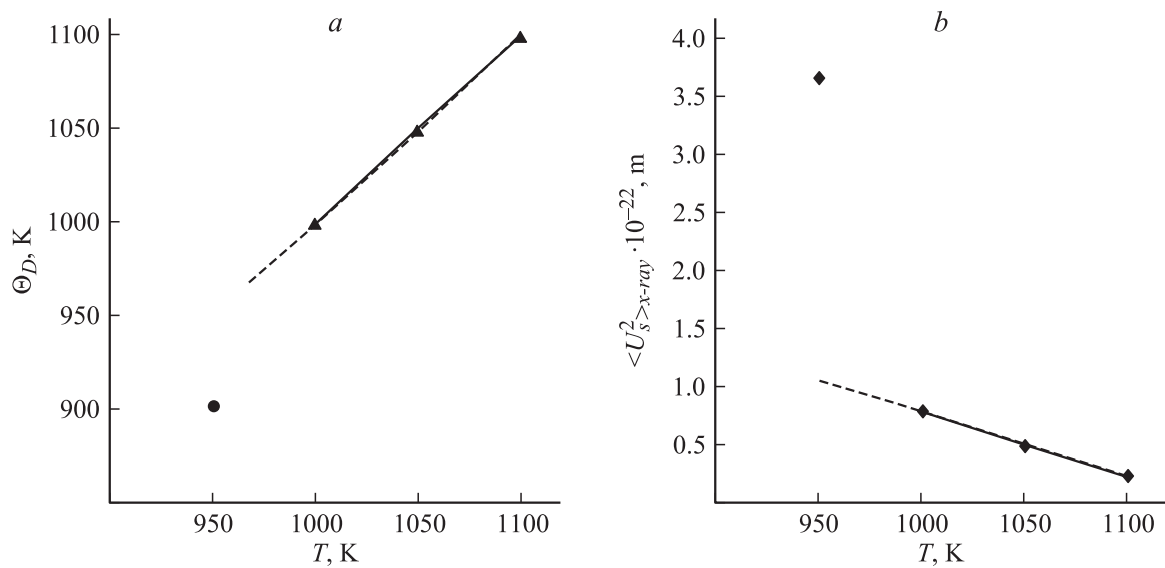


Рис. 8. Температурные зависимости температуры Дебая Θ_D (a) и среднеквадратичных смещений атомов $\langle U_s^2 \rangle_{x-ray}$ (b).

Таблица 2. Элементный состав сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (соответствующий спектру на рис. 7, e) с включениями сульфидов и оксидов марганца после рентгеновских исследований *in situ* „нагрев до 1100 К—охлаждение до комнатной температуры“

Элемент	wt.%	at.%
O	01.51	05.14
S	00.31	00.53
Mn	47.48	47.19
Ni	50.70	47.15

Нагрев до 870–900 К ниже M_s с последующей выдержкой, напротив, приводит за счет эффекта релаксации напряжений к некоторому увеличению размеров нанодвойников и упорядоченности двойниковой субструктуры $L1_0$ -мартенсита (рис. 6, c). Если сплавы в $B2$ -состоянии охлаждать от высоких температур достаточно медленно (например, со скоростью 100 deg/h), как в процессе протекания высокотемпературного мартенситного превращения $B2 \rightarrow L1_0$, так и после его завершения, процесс аккомодации упругих напряжений и термоупругая адаптация сформированных в пакеты микро- и нанодвойников мартенситных кристаллов также улучшаются (рис. 6, d). Хорошо упорядоченные кристаллогеометрические сочленения иерархии тетрагональных двойниковых c -доменов на рис. 5, 6 представлены очень наглядно. Однако в целом морфология и структура мартенсита в термообработанном или медленно охлажденном сплаве практически не отличается от его морфологии и структуры в закаленном сплаве, как и после многократного (10 раз) термоциклирования, свидетельствуя о преимущественно термоупругом атермическом механизме данного мартенситного перехода.

2.4. Предмартенситное состояние $B2$ -аустенита

Для получения более детальной информации о предмартенситной эволюции кристаллической $B2$ -решетки впервые для исследуемых сплавов были определены температуры Дебая Θ_D и рентгеновские среднеквадратичные смещения атомов $\langle U_s^2 \rangle_{x-ray}$ по температурным зависимостям интенсивностей брэгговских отражений 110 $B2$ -аустенита. Установлено, что, начиная от максимальной температуры измерений (1100 К), имеет место anomalous снижение значений температуры Дебая Θ_D (рис. 8, a). Такое поведение Θ_D может быть вызвано предмартенситным уменьшением сил межатомных связей в метастабильных сплавах [3–6,8,9]. Величина $\langle U_s^2 \rangle_{x-ray}$ с приближением к температуре мартенситного превращения, напротив, anomalously растет (рис. 8, b). Известно, что на величину среднеквадратичного смещения атомов влияют как динамические, так и статические смещения атомов. Из рентгеновских данных можно получить только их сумму $\langle U_s^2 \rangle_{x-ray} = \langle U_s^2 \rangle_{dyn} + \langle U_s^2 \rangle_{stat}$. Величины $\langle U_s^2 \rangle_{dyn}$ независимо определяются из упругих постоянных [3]. Поскольку такие данные нам не известны, в настоящей работе приводятся только результаты вычислений $\langle U_s^2 \rangle_{x-ray}$ в плоскостях $\{110\}_{B2}$.

В заключение еще раз отметим, что благодаря термоупругому характеру мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow L1_0$ в сплаве NiMn при наличии высокой повторяемости его характерных параметров (критических температур, гистерезиса, линейных и объемного эффектов превращения, его структурного механизма, морфологии и тонкой структуры) можно обеспечить реализацию существенных по величине высокотемпературных эффектов обратной деформации и памяти формы за счет высоких значений линейного и объемного эффектов превращения.

3. Заключение

Таким образом, настоящие исследования показали, что сплавы на основе интерметаллического соединения $Ni_{50}Mn_{50}$ при температуре 1100 К являются однофазными и имеют атомноупорядоченную решетку по типу $B2$ с параметром решетки $a_{B2} = 0.2988$ нм. При комнатной температуре эти сплавы находятся в состоянии тетрагонального мартенсита $L1_0$ с параметрами, близкими к $a_{L1_0} = 0.3740$ нм, $c_{L1_0} = 0.3520$ нм, $c/a = 0.94$. Обнаружено, что они испытывают высокообратимое термоупругое мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow L1_0$ при температурах $M_s = 960-980$ К, $M_f = 920-940$ К, $A_s = 970$ К, $A_f = 990-1020$ К при величине гистерезиса 30–50 К (данные получены по измерениям электросопротивления и дилатометрии). Превращение при охлаждении происходит с уменьшением удельного объема (близким при M_s — 0.75%, а при M_f — 1.7%), который при дальнейшем понижении температуры продолжает снижаться. При нагреве, напротив, удельный объем обратимо возрастает. Установлено, что высокообратимый термоупругий характер мартенситного превращения в сплаве воспроизводится при многократном термоциклировании. Электронно-микроскопически показано, что $L1_0$ -мартенсит имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких пластинчатых и внутренне двойникованных когерентных кристаллов с плоскими границами габитусов $\{111\}_{L1_0} \parallel \{101\}_{B2}$. Системы двойникового сдвига $L1_0$ -мартенсита $\{111\}\langle 11\bar{2} \rangle_{ГЦТ}$ близки к мягкой моде $\{011\}\langle 01\bar{1} \rangle_{B2}$. Данный сплав можно рассматривать в качестве реального кандидата в материалы с высокотемпературными эффектами деформации превращения и памяти формы для специального практического применения.

Список литературы

- [1] Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
- [2] Материалы с эффектом памяти формы: справочное издание в четырех томах / Под ред. В.А. Лихачева. СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1997, 1998.
- [3] Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
- [4] Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Коуров Н.И., Валиев Р.З., Валиев Э.З., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 67–75.
- [5] Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- [6] Shape memory materials / Ed. by K. Otsuka, C.M. Wayman. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 284 p.
- [7] Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью формы и их применение в медицине. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 148 с.
- [8] Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / Под ред. В.Г. Пушина. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 439 с.
- [9] Pushin V.G. Phys. Met. Metallography. 2000. Vol. 90. Suppl. 1. P. S68–S95.
- [10] Brailovski V., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Valiev R.Z. // Phys. Met. Metallography. 2004. V. 97. Suppl. 1. P. S3–S55.
- [11] Razov A.I. // Phys. Met. Metallography. 2004. Vol. 97. Suppl. 1. P. S97–S126.
- [12] Диаграммы состояний двойных металлических систем. Справочник / Под ред. М.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1999. Т. 3. Кн. 1. С. 359–361.
- [13] Adachi K., Wayman C.M. // Met. Trans. A. 1985. Vol. 16. P. 1567–1579.
- [14] Kren E., Nagy E., Nagy I., Pal L., Szabo P. // J. Phys. Chem. Sol. 1968. Vol. 29. P. 101–108.
- [15] Adachi K., Wayman C.M. // Met. Trans. A. 1985. V. 16. P. 1581–1597.
- [16] Литвинов В.С., Богачев И.Н., Архангельская А.А., Панцырева Е.Г. // ФММ. 1973. Т. 36. № 2. С. 388–393.
- [17] Пушин В.Г., Павлова С.П., Юрченко Л.И. // ФММ. 1989. Т. 67. № 1. С. 164–174.
- [18] Пушин В.Г., Юрченко Л.И., Соколова А.Ю., Иванова Л.Ю. // ФММ. 1994. Т. 78. № 6. С. 104–113.
- [19] Пушин В.Г., Кондратьев В.В. // ФММ. 1994. Т. 78. № 5. С. 40–61.
- [20] Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушин В.Г. // ФММ. 2011. Т. 111. № 2. С. 169–194.