

Тепловое расширение сплава $Ni_{2.14}Mn_{0.81}Fe_{0.05}Ga$ в крупнокристаллическом, субмикронном и нанокристаллическом состояниях

© Р.Н. Имашев, В.В. Коледов*, Х.Я. Мулюков**, И.З. Шарипов**, В.Г. Шавров*

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук,
450001 Уфа, Россия

* Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
125009 Москва, Россия

** Уфимский государственный авиационный технический университет,
450001 Уфа, Россия

E-mail: ram79@mail.ru.Ramil_imashev@imsp.da.ru

(Поступила в Редакцию 9 декабря 2004 г.
В окончательной редакции 23 декабря 2004 г.)

Исследованы физические свойства сплава $Ni_{2.14}Mn_{0.81}Fe_{0.05}Ga$ с эффектом памяти формы в области фазовых переходов первого рода в различных состояниях структуры по данным дилатометрических измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов „Ведущие научные школы“ № НШ-209.2003.8, Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-17443, РФФИ–ГФЕН Китая № 03-02-39006 и Минобразования РФ 202.01.01.054.

1. Введение

В гейслеровых сплавах системы Ni–Mn–Ga фазовый переход первого рода из высокотемпературной объемноцентрированной кубической (ОЦК) фазы (пространственная структура $L2_1$) в низкотемпературную тетрагональную (отношение постоянных решетки $c/a < 1$) носит термоупругий характер и может сопровождаться эффектом памяти формы [1,2]. Следует также подчеркнуть, что в образцах нестехиометрического состава могут наблюдаться мартенситные фазы с орторомбическими и моноклинными искажениями, связанными с модуляцией мартенсита вдоль кристаллографического направления [110]. В некоторых сплавах системы обнаружены межмартенситные переходы (связанные с изменением периода модуляции мартенсита), вызванные воздействием как механических напряжений, так и температуры [3–7]. Известно, что термоупругие структурные мартенситно-аустенитные переходы сопровождаются значительными деформациями кристаллической решетки. Более того, в работе [8] показано, что деформация монокристалла $Ni_{52}Mn_{24.5}Ga_{23.5}$ при межмартенситном переходе даже больше, чем при мартенситно-аустенитном. Сплавы системы Ni–Mn–Ga уникальны также и тем, что структурные фазовые переходы в них происходят в ферромагнитном состоянии. В результате структурный переход в них оказывается чувствительным к магнитному полю [9,10]. Температуры структурных переходов в свою очередь в большой степени зависят от состава сплава [11,12]. Тем не менее, несмотря на значительный интерес исследователей к сплавам указанной системы, до сих пор практически нет работ, посвященных изучению влияния размера зерен на физические свойства этих сплавов в области фазовых превращений. Поэтому в настоящей работе приводятся

результаты исследования влияния структурного состояния на фазовые переходы в трех различных состояниях: исходном крупнокристаллическом (КК), нанокристаллическом (НК) и промежуточном (субмикронном) состоянии, полученном рекристаллизацией НК-образца при температуре 773 К в течение 30 min в вакууме. В качестве основной характеристики при исследованиях была выбрана температурная зависимость теплового расширения, адекватно отражающая существование структурных фазовых переходов.

2. Материалы и методика

КК-сплав $Ni_{2.14}Mn_{0.81}Fe_{0.05}Ga$ был получен по методике, описанной в работе [13]. Химический анализ на растровом электронном микроскопе JSM-840A, оснащенный рентгеновским микроанализатором, показал хорошую однородность состава. Для формирования НК-состояния из образцов исходного сплава электроискровым способом вырезались пластинки толщиной 0.5 mm, которые затем подвергались интенсивной пластической деформации при комнатной температуре на наковальнях Бриджмена под давлением 7 GPa. Угол поворота подвижной части наковален составлял 10°. Микроструктура КК-образца изучалась с помощью оптического металлографического микроскопа AXIOVERT-100A. Микроструктура НК-состояния исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000EX. Температурная зависимость теплового расширения была исследована на дилатометре с датчиком перемещения на основе дифференциального трансформатора. Запись кривых теплового расширения проводилась в процессе нагрева образцов от температуры жидкого азота до 380 К и затем в процессе охлаждения.

3. Результаты и их обсуждение

Исследования с помощью оптической металлографии показали, что КК-образец является поликристаллом со средним размером зерен 0.5 мм (рис. 1, *a*; стрелками показаны два взаимно перпендикулярных направления, в которых измерено тепловое расширение). На изображении микроструктуры, полученном при 283 К, наблюдаются характерные мартенситные пластины. Разориентация направлений мартенситных пластин в различных зернах показывает, что границы зерен являются большеугловыми. На рис. 1, *b* представлены соответствующие КК-структуре кривые теплового расширения. Так, на кривой 1 в случае нагрева (нижняя ветвь) до температуры 268 К наблюдается нормальное расширение образца. В интервале 270–273 К происходит скачкообразное сокращение длины образца, после чего до 293 К вновь имеет место нормальное расширение, однако затем в

интервале 294–297 К наблюдается уже значительное скачкообразное удлинение на $\sim 0.1\%$. Нагрев образца выше 297 К сопровождается практически линейным расширением. Интересно отметить, что в процессе охлаждения обратный переход в интервале 297–293 К вновь сопровождается скачкообразным удлинением образца, а не сокращением его длины. Однако наблюдаемое при нагреве образца в интервале 270–273 К изменение длины повторяется в процессе охлаждения лишь в интервале 222–242 К. Описанный выше сложный характер температурной зависимости теплового расширения, очевидно, вызван тем, что в КК-образце происходит ряд различных фазовых превращений. Так, резкое уменьшение длины образца при 270 К в процессе нагрева должно быть обусловлено изменением периода модуляции мартенсита [4,7,8], который в свою очередь при 294 К начинает переходить в высокотемпературную кубическую фазу (аустенит), с чем и связано скачкообразное удлинение при данной температуре. Но почему при обратном переходе в процессе охлаждения вновь происходит удлинение? Известно, что мартенситные превращения сопровождаются сдвигами атомных плоскостей. Однако этим сдвигам могут как препятствовать, так и способствовать различного рода дефекты (дефекты упаковки, дислокации). Возможно, после первого превращения образуется какое-то одно наиболее благоприятное направление зарождения кристаллов мартенсита. Причем данная мартенситная фаза становится настолько стабильной, что обратное межмартенситное модуляционное превращение завершается только при 222 К.

Для того чтобы показать анизотропный характер теплового расширения при мартенситных переходах в КК-состоянии, проводились дилатометрические измерения в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Так, на кривой 2 при 294 К происходит скачкообразное уменьшение длины образца в отличие от кривой 1, для которой наблюдалось удлинение. Действительно, при переходе из низкотемпературной фазы, где отношение постоянных решетки $c/a < 1$, в высокотемпературную ОЦК-фазу вдоль направления c должно наблюдаться удлинение решетки, а вдоль направлений a и b — укорочение (постоянная a у ОЦК-решетки в данном случае меньше, чем постоянные a и b в низкотемпературной фазе). По данным качественного рентгеноструктурного анализа можно заключить, что в процессе нагрева в исследуемом сплаве с КК-структурой происходит следующая цепочка превращений: при 270 К мартенситная орторомбическая фаза (модулированный мартенсит типа 7М — каждая седьмая плоскость (110) не испытывает смещения) переходит в пятислойный мартенсит 5М, далее при 294 К фаза 5М переходит в ОЦК-аустенит. В процессе охлаждения обратный переход аустенит–мартенсит происходит необратимо (вновь сопровождается удлинением (кривая 1) или укорочением (кривая 2) образца) с очень малым гистерезисом порядка 1 К. Межмартенситный же переход значительно запаздывает и протекает в более широком интервале температур.

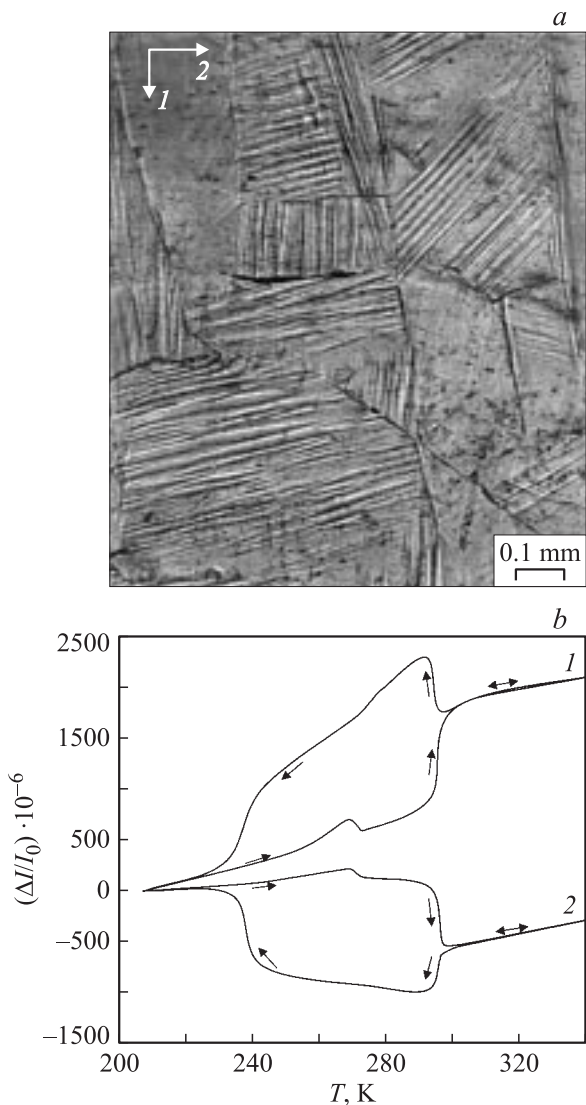


Рис. 1. Микроструктура КК-образца (мартенситная фаза) (*a*) и кривые его теплового расширения (*b*).

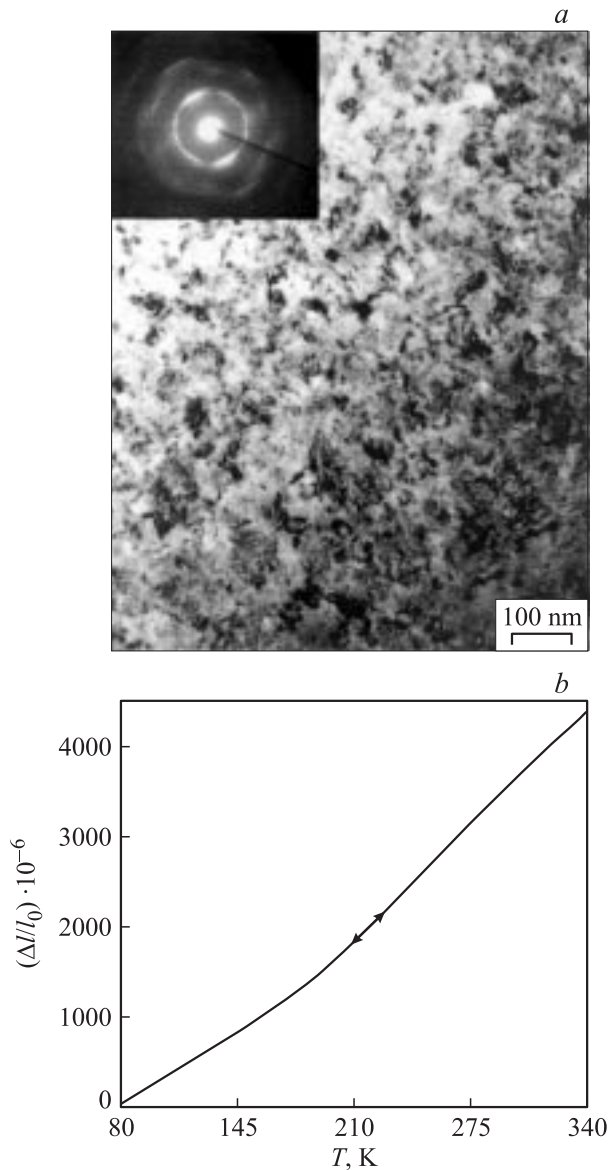


Рис. 2. Микроструктура и электронограмма НК-образца (а) и кривая его теплового расширения (b).

Неожиданным является и тот факт, что на кривой 2 в процессе охлаждения в области примерно 240–290 К наблюдается незначительное удлинение образца при понижении температуры. Это должно быть связано с неравномерным (размытым) зарождением более низкотемпературной мартенситной фазы.

На рис. 2 представлены изображение микроструктуры НК-образца и соответствующая кривая его теплового расширения. Как видно, НК-образец состоит из кристаллов очень малых размеров без четких границ между ними. Оценочный средний размер кристаллитов составляет 10 нм. Электронограмма представляет собой набор дифракционных колец, состоящих из сильно размытых по азимуту рефлексов, что указывает на наличие значительных внутренних напряжений, а также на

большееугловые разориентировки кристаллографических осей различных кристаллитов друг относительно друга. На кривой $\Delta l/l(T)$ для образца с НК-структурой в процессах нагрева и охлаждения наблюдается обратимое монотонное изменение длины образца, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в исследуемом интервале температур. Это должно быть связано как с малым размером кристаллитов, так и с разупорядоченной структурой исследуемого соединения в НК-состоянии.

Отжиг НК-образца при 773 К приводит к заметным изменениям в его структуре (рис. 3, а). Между кристаллитами (средний размер 200 нм) образовались четкие границы. В отдельных зернах появились границы с полосчатым контрастом, что указывает на произошед-

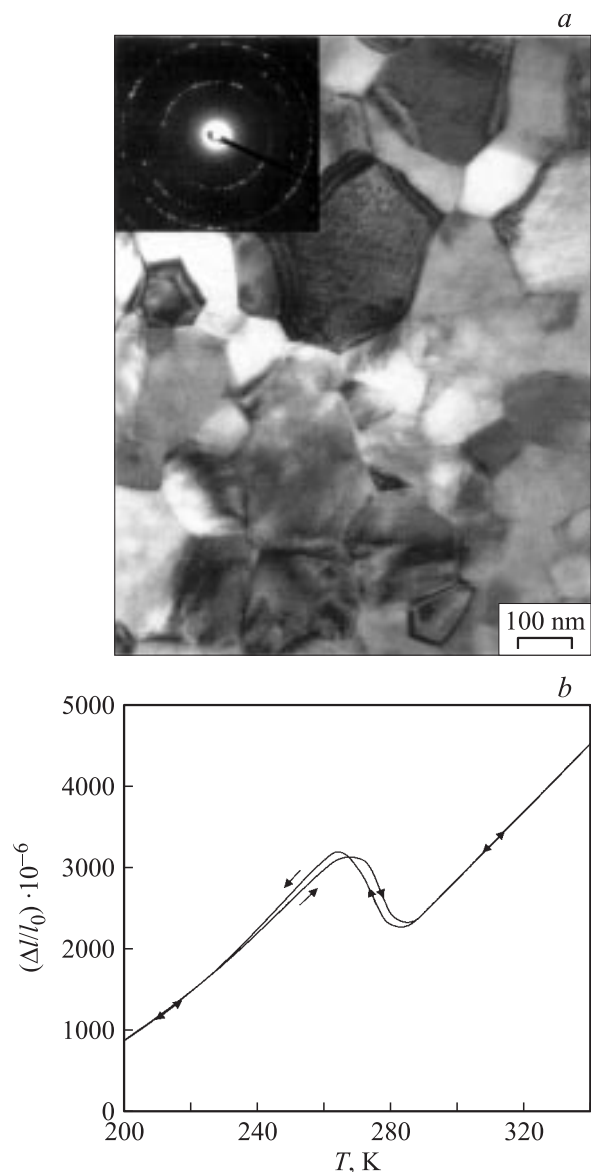


Рис. 3. Микроструктура и электронограмма рекристаллизованного образца (аустенитная фаза) (а) и кривая его теплового расширения (b).

шие процессы рекристаллизации. Цветовой контраст между зернами свидетельствует об их разориентировке. На электронограмме, полученной для участка площадью $0.5 \mu\text{m}^2$, уже видны четкие неразмытые рефлексы, свидетельствующие о снятии внутренних напряжений. На рис. 3, *b* представлена кривая теплового расширения исследуемого сплава, соответствующая данной структуре. В отличие от КК-состояния как в процессе нагрева, так и в процессе охлаждения образца наблюдается только одно достаточно резкое изменение длины образца, которое происходит при более низких температурах (в интервале 265–285 К). Интересно отметить, что относительная деформация при мартенситно-аустенитном переходе в данном случае не меньше, чем в КК-состоянии, и составляет величину порядка 0.1%. Но с то же время следует подчеркнуть, что в отожженном образце межмартенситный модуляционный переход не наблюдается. Примечательно и то, что в отличие от КК-состояния здесь мартенситно-аустенитный переход протекает практически обратимо. Появление мартенситного перехода в рекристаллизованном образце обусловлено ростом размера кристаллитов и усовершенствованием структуры образца в процессе отжига. Снижение же температуры структурного перехода должно быть вызвано влиянием размера зерен, границы которых, являясь препятствиями для движения дислокаций превращения, ограничивают длину их свободного пробега, что и приводит к уменьшению температуры мартенситного превращения [14,15]. Размытие температурного диапазона структурного перехода объясняется тем, что в рекристаллизованном состоянии наблюдается некоторая дисперсия размера зерен, которая приводит к мартенситному превращению в более широком интервале температур. Отсутствие межмартенситного перехода, по-видимому, связано с частичным сохранением внутренних напряжений в образце после отжига (известно, что структурные переходы в сплавах системы Ni–Mn–Ga чувствительны к механическим напряжениям) и малым размером зерен.

4. Заключение

Установлено, что в сплаве $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.81}\text{Fe}_{0.05}\text{Ga}$ в КК-состоянии происходит ряд структурных фазовых переходов: межмартенситное и мартенситно-аустенитное превращения. Мартенситное превращение протекает с незначительным гистерезисом и носит необратимый характер, а межмартенситное происходит со значительным гистерезисом. Показано, что знаки и величины дилатаций образца при данных структурных превращениях в КК-состоянии зависят от направления. Также установлено, что в НК-состоянии в исследуемом интервале температур никакие структурные фазовые переходы не протекают, но отжиг при 773 К приводит к возврату мартенситно-аустенитного перехода, который в отличие от аналогичного превращения в КК-состоянии носит полностью обратимый характер. Показано влияние

структурного состояния на характер фазового перехода, что хорошо согласуется с теориями, развитыми в работах [14,15]. Более полные результаты исследования зависимости характерных температур мартенситных превращений от размера зерен авторы представят в последующих работах.

Список литературы

- [1] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak. *Phil. Mag.* B **49**, 3, 295 (1984).
- [2] В.В. Кокорин, В.А. Черненко. *ФММ* **68**, 6, 1157 (1989).
- [3] V.V. Martynov. *J. Phys. IV (Paris)* **5**, C8-91 (1995).
- [4] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 10, 1746 (2002).
- [5] И.К. Засимчук, В.В. Кокорин, В.В. Мартынов, А.В. Ткаченко, В.А. Черненко. *ФММ* **69**, 6, 110 (1990).
- [6] V.V. Martynov, V.V. Kokorin. *J. Phys. III (Paris)* **2**, 739 (1992).
- [7] W.H. Wang, Z.H. Liu, J. Zhang, J.L. Chen, G.H. Wu, W.S. Zhan. *Phys. Rev. B* **66**, 052411, 1 (2002).
- [8] W.H. Wang, G.H. Wu, J.L. Chen, S.X. Gao, W.S. Zhan, G.H. Wen, X.X. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 8, 1148 (2001).
- [9] A.N. Vasil'ev, A.D. Bozko, I.E. Dikshtein, C.V. Khovailo, V.D. Buchel'nikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, V.G. Shavrov, T. Takagi, J. Tani. *Phys. Rev. B* **59**, 2, 1113 (1999).
- [10] И.Е. Дикштейн, Д.И. Ермаков, В.В. Коледов, Л.В. Коледов, Т. Такаги, А.А. Тулайкова, А.А. Черечукин, В.Г. Шавров. *Письма в ЖЭТФ* **72**, 7, 536 (2000).
- [11] S. Wirth, A. Liethe-Jasper, A.N. Vasil'ev, J.M.D. Coey. *J. Magn. Mater.* **167**, 7 (1997).
- [12] V.V. Khovailo, K. Oikawa, T. Abe, T. Takagi. *J. Appl. Phys.* **93**, 10, 8483 (2003).
- [13] A.A. Cherechukin, I.E. Dikshtein, D.T. Ermakov, A.V. Glebov, V.V. Koledov, D.A. Kosolapov, V.G. Shavrov, A.A. Tulaikova, E.P. Krasnoperov, T. Takagi. *Phys. Lett. A* **291**, 175 (2001).
- [14] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **42**, 8, 1469 (2000).
- [15] Г.А. Малыгин. *УФН* **171**, 2, 187 (2001).