

05

Влияние легирования алюминием на структуру, фазовый состав и термоупругие мартенситные превращения в тройных сплавах Ni-Mn-Al

© Е.С. Белослудцева, Н.Н. Куранова, Н.И. Коуров, В.Г. Пушин,
В.Ю. Стукалов, А.Н. Укусников

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

(Поступило в Редакцию 11 сентября 2014 г.)

В широком интервале температур и составов методами измерений электросопротивления, просвечивающей и сканирующей электронных микроскопий, дифракции электронов и рентгеновских лучей исследованы свойства, мартенситное превращение и структура сплавов состава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 5, 10, 18, 20, 22, 24, 25$). Установлено, что с повышением содержания алюминия значительно понижается температура мартенситного превращения, а также изменяется структура мартенсита сплавов. В исследуемых тройных сплавах обнаружены сложные многослойные 10М и 14М мартенситные фазы. Показано, что мартенсит имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких когерентных пластин нано- и субмикрорекристаллических кристаллов с плоскими, близкими $\{110\}_{B2}$ границами габитусов, попарно двойникованных по одной из 24 эквивалентных систем двойнивающего сдвига $\{011\}\{01\bar{1}\}_{B2}$.

Введение

Известно, что термоупругое мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow L1_0$ в бинарных сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ происходит при высоких температурах, поэтому достаточно сложно исследовать структуру и свойства этих сплавов [1,2]. Нами ранее были подробно изучены тонкая структура и мартенситные превращения, установлены критические температуры термоупругого мартенситного превращения для данных сплавов: $M_s = 970 \text{ K}$, $M_f = 920 \text{ K}$, $A_s = 970 \text{ K}$, $A_f = 1020 \text{ K}$, $M_s = 940 \text{ K}$, $M_f = 930 \text{ K}$, $A_s = 990 \text{ K}$, $A_f = 1000 \text{ K}$ соответственно [1,2]. Высокотемпературное фазовое превращение $B2 \leftrightarrow L1_0$ наблюдали во многих бинарных и многокомпонентных интерметаллических сплавах на основе никеля и титана: Ni-Mn, Ni-Mn-Al, Ni-Al, Ni-Al-Co, Ti-Rh, Ti-Rh-Ni, Ti-Ir, Ti-Ir-Ni и др. [3–10]. 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 [11,12]. Легирование третьими химическими элементами, как правило, снижает их критические температуры M_s, M_f, A_s, A_f . Это позволяет конструировать сплавы с заданными параметрами мартенситных превращений. В настоящей работе исследовано влияние легирования алюминием на особенности структуры и термоупругие мартенситные превращения, их критические точки прямых (M_s, M_f) и обратных (A_s, A_f) переходов в квазибинарных сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Al}_x$.

1. Материал и методики экспериментов

Исходными компонентами для изучаемых сплавов служили высокочистые металлы (чистотой 99.99–99.999%). Сплавы выплавляли методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного аргона (см. таблицу). 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 с последующей закалкой в воду или путем замедленного охлаждения ($\sim 100 \text{ K/h}$) от температуры 1073 К или 1173 К.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М в медном излучении $\text{Cu } K\alpha$, монохроматизированном графитовым монокристаллом. Образцы после закалки исследовали 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 и обратного мартенситных превращений устанавливали соответственно по появлению или исчезновению отражений мартенситной фазы и, напротив, исчезновению или появлению отражений $B2$ -аустенитной фазы.

Электронно-микроскопическое изучение выполняли на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200CX (Япония), CM-30 и сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus (Голландия), оборудованном системами EDS и EBSD, в отделе электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН. Электронно-

Химические составы сплавов, критические температуры и значения гистерезиса мартенситного превращения

Ni ₅₀ Mn _{50-x} Al _x	Температура превращения, К				Величина гистерезиса Δ, К			
	x, at.%	M _s	M _f	A _s	A _f	M _s –M _f	A _s –M _s	A _f –A _s
0	970	920	970	1020	50	0	50	100
5	790	770	790	850	20	0	60	80
10	635	605	635	690	30	0	55	85
18	505	465	480	540	40	–25	60	75
22	290	165	210	315	125	–80	105	150
25								

микроскопические исследования на просвет проводили в режимах светлого и темного полей. Для идентификации фаз использовали метод микродифракции от выбранного участка.

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 нуля 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.

2. Результаты исследования и их обсуждение

2.1. Резистометрия. Как известно, при изучении фазовых и структурных переходов важную информацию о температурах и механизме превращений дают исследования температурных зависимостей физических свойств. Метод электросопротивления $\rho(T)$ часто используется для изучения фазовых структурных превращений в сплавах на основе интерметаллидов [11,12]. Как уже отмечалось, выполненные нами измерения $\rho(T)$ показали, что мартенситное превращение в сплавах Ni₅₀Mn₅₀ и Ni₄₉Mn₅₁ происходило в интервале температур 920–1020 К и сопровождалось ростом $\rho(T)$. Рис. 1 наглядно демонстрирует изменение не только положения критических точек сдвигового фазового перехода в сплавах, но и наклона кривой электросопротивления в зависимости от концентрации алюминия. Переход сопровождался узким температурным гистерезисом (~ 50 К), что указывает на его высокообратимый термоупругий мартенситный механизм [11,12]. Важно также отметить, что ход зависимости $\rho(T)$ в первом термоцикле практически не изменился и после десяти термоциклов мартенситного превращения. Качественно аналогичные зависимости $\rho(T)$ были получены для всех изученных сплавов. Только сплав с содержанием алюминия 25 at.% не испытывал мартенситного превращения вплоть до

температуры 100 К. Обращает на себя внимание изменение температур превращения и наклона „петель“ гистерезиса при увеличении содержания алюминия. Значения критических температур M_s, M_f, A_s, A_f и характеристик гистерезиса, определенные для изученных сплавов, приведены в таблице.

Анализ гистерезисных явлений при мартенситном превращении позволяет сделать вполне определенные выводы о его механизме (нетермоупругом или термоупругом) [11].

Так, для нетермоупругого превращения, например в сплавах железо–никель, температуры прямых и обратных превращений очень отличаются, а температурный гистерезис достигает ~ 400 К, тогда как в Au–Cd он очень мал: ~ 15 К [11]. Данный факт свидетельствует

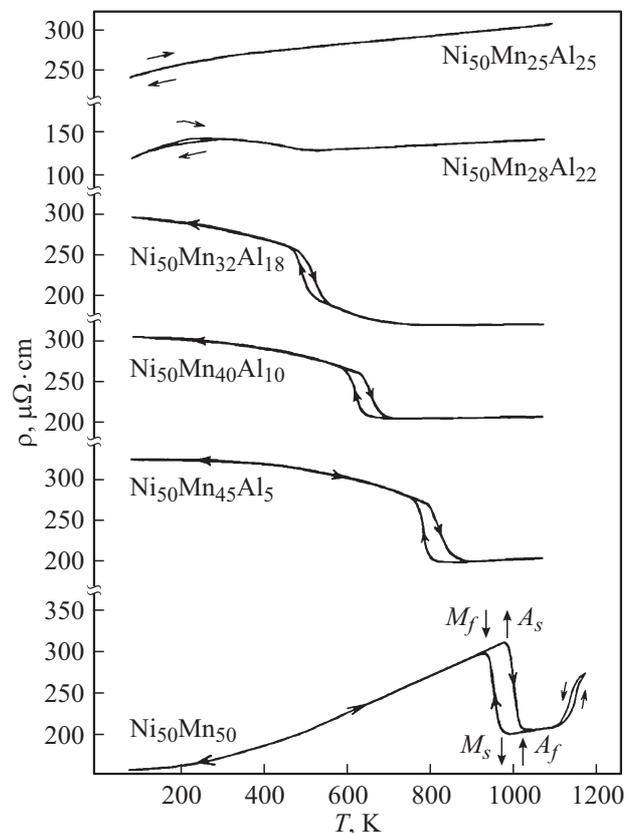


Рис. 1. Зависимость электросопротивления от легирования.

о существенных различиях величины движущей силы и природы превращения в них, собственно и определяя термоупругий эффект равновесия его термического (химического) и упругого факторов. При этом, в частности, существуют два типа кривых петель гистерезиса: когда $A_s > M_s$, или, напротив, $A_s < M_s$ и соответственно выделяют переходы первого и второго типов. Во втором случае действие запасенной упругой энергии сплавом в мартенситном состоянии при обратном превращении в аустенит наряду с химическим стимулом особенно ярко себя демонстрирует, обеспечивая начало обратного термоупругого перехода даже раньше, при более низких температурах, чем прямого [11]. Из анализа данных в таблице следует, что термоупругое мартенситное превращение в бинарных сплавах и тройных с содержанием алюминия 5 и 10 at.% относится к первому типу (хотя $M_s \approx A_s$), а в сплавах с содержанием алюминия 18 и 22 at.% — ко второму типу ($A_s < M_s$). Кроме того, можно отметить, что прямое и обратное мартенситные превращения, судя по характеристикам гистерезиса, во всех сплавах отличаются симметричным гистерезисом, т.е. $(M_s - M_f)$ близки к $(A_s - A_f)$, ширина гистерезиса растет только с понижением температур переходов в криогенной области.

2.2. Рентгеноструктурный фазовый анализ. По данным рентгеноструктурного анализа был определен фазовый состав всех исследованных сплавов. Установлено, что в зависимости от легирования изменяется структура сплавов. Так, расчеты рентгенограмм показали, что сплав $Ni_{50}Mn_{45}Al_5$ при комнатной температуре находился в состоянии мартенсита со структурой $L1_0$, как и бинарные сплавы (рис. 2, *a*) [1,2]. Сплавы с содержанием Al, равным 10 и 18 at.%, при комнатной температуре находились в мартенситном состоянии с иной длиннопериодной структурой (рис. 2, *b*). При расшифровке рентгенограмм был определен тип кристаллической решетки, который соответствовал моноклинной $14M$, имеющей параметры: $a = 0.432$, $b = 0.271$, $c = 2.964$ nm, $\beta = 95.38^\circ$. В двухфазном сплаве $Ni_{50}Mn_{30}Al_{20}$ наряду с аустенитной $B2$ -фазой матрицы с параметром решетки $a = 0.2911$ nm наблюдался ромбический $10M$ мартенсит с параметрами: $a = 0.440$, $b = 0.270$, $c = 2.140$ nm. В сплаве $Ni_{50}Mn_{26}Al_{24}$ регистрировалась только атомноупорядоченная $B2$ -фаза, а в сплаве $Ni_{50}Mn_{25}Al_{25}$ — $L2_1$, — сверхструктура еще более высокого ранга, о чем свидетельствовало наличие дополнительных отражений типа — 111, 222 и т.д., а также значительное изменение интенсивности пиков по сравнению с предыдущим сплавом (рис. 2, *c*). По результатам комплексных исследований электросопротивления и рентгенофазового анализа была построена полная фазовая диаграмма термоупругих мартенситных превращений, определяющая зависимость критических температур от химического состава и электронной концентрации сплава (рис. 3, таблица).

2.3. Микроскопия. Электронно-микроскопические исследования проводили при комнатной температуре на

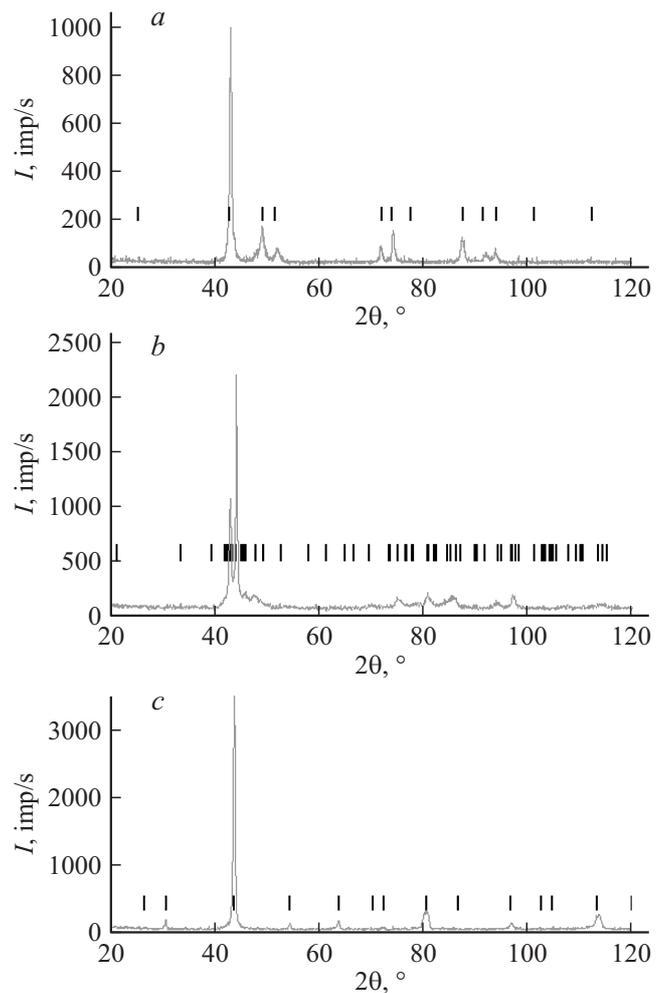


Рис. 2. Рентгенограммы сплавов: *a* — $Ni_{50}Mn_{50}$, *b* — $Ni_{50}Mn_{32}Al_{18}$, *c* — $Ni_{50}Mn_{25}Al_{25}$.

тех же образцах, которые были исследованы методом рентгенофазового анализа. На рис. 4 представлены электронно-микроскопические изображения структур сплавов $Ni_{50}Mn_{50}$, $Ni_{50}Mn_{40}Al_{10}$, $Ni_{50}Mn_{32}Al_{18}$, $Ni_{50}Mn_{30}Al_{22}$, полученные на сканирующем электрон-

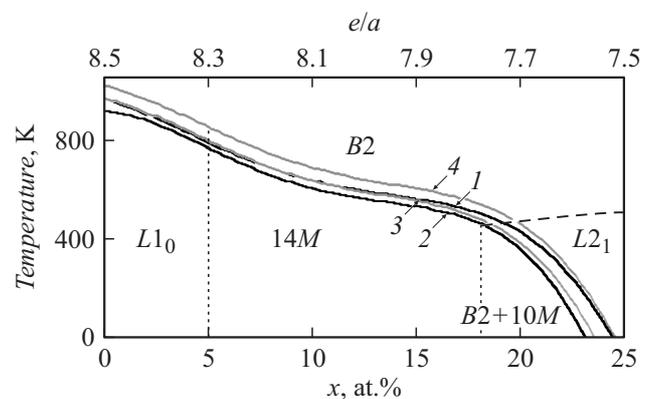


Рис. 3. Фазовая диаграмма критических температур ТМП: 1 — M_s , 2 — M_f , 3 — A_s , 4 — A_f .

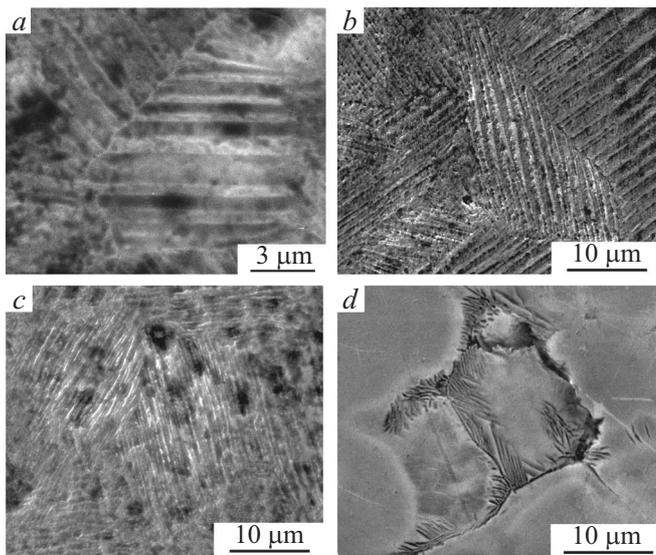


Рис. 4. Микроструктура сплавов: *a* — $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, *b* — $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$, *c* — $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$, *d* — $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$.

ном микроскопе в режиме на отражение. Видно, что структура мартенсита характеризуется пакетно-пластинчатым строением. В более мелкодисперсных зернах (размером до $15\text{--}20\ \mu\text{m}$) присутствовал, как правило, один пакет. Межзеренные границы часто имели округло-ступенчатую форму (рис. 4, *b*). В более крупных зернах пакеты стыковались по межпакетным границам, которые также не являлись плоскими, хотя их разделяют когерентно сопряженные тетрагональные *c*-домены (рис. 4, *a, c*). На рис. 5, 6 приведены типичные электронно-микроскопические изображения, полученные на просвет, и соответствующие типичные микроэлектроннограммы исследованных сплавов. Сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Al}_5$ находились в состоянии тонко двойникового $L1_0$ -мартенсита, что однозначно следует не только из внешнего вида морфологии, но и из расшифровки микроэлектроннограмм (рис. 5). Сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$ и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ после закалки имели $14M$ -решетку мартенсита, а их микроэлектроннограммы содержали экстрарефлексы, расположенные эквидистантно на расстоянии $1/7$ (рис. 6, *c*) между основными отражениями. На микроэлектроннограммах сплавов с $20\text{--}24\ \text{at.}\%$ алюминия наблюдались экстрарефлексы на $1/5$, индицируемые в базе длиннопериодного $10M$ -мартенсита. Совместный следовой анализ микрофотографий и дифракций позволил установить, что мартенсит состоит из пакетов попарно двойникованных параллельных пластин с плоскими границами габитусов, близкими $\{110\}_{B2}$, и тонкими вторичными двойниками внутри них, свидетельствуя о действии одной из 24 эквивалентных систем сдвига $\{011\}\{01\bar{1}\}_{B2}$.

Наличие в мартенситной структуре сплавов типичной иерархии пакетов кристаллов-двойников является следствием действия многозародышевого механизма превращения и результатом последующего аккомодационного

адаптивного двойникового, 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 свидетельствует практическое отсутствие дислокаций

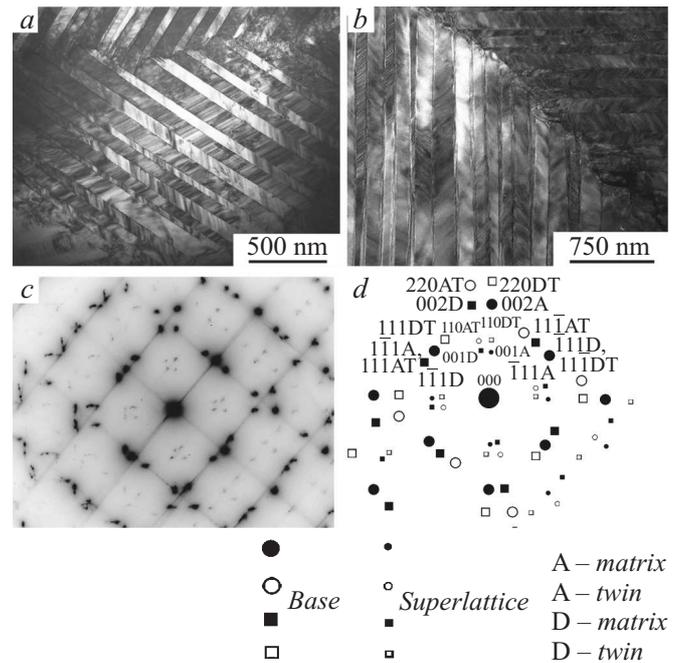


Рис. 5. Светлопольные изображения (*a, b*), микроэлектроннограмма (*c*) $L1_0$ — мартенсита и ее расшифровка (*d*) в сплавах: *a* — $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, *b* — $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Al}_5$.

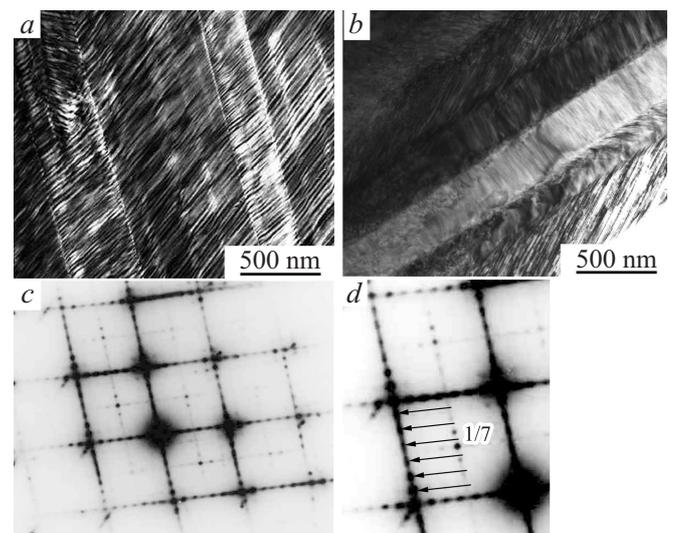


Рис. 6. Светлопольные изображения структуры $14M$ -мартенсита в сплавах *a* — $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$, *b* — $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$. Микроэлектроннограмма (*c*), увеличенный фрагмент микроэлектроннограммы (*d*) сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$.

в кристаллах $L1_0$ -мартенсита сплавов в отличие от нетермоупругого мартенсита, характеризуемого высокой плотностью дислокаций [11].

Структура сплава $Ni_{50}Mn_{30}Al_{20}$ отличается строением от структур рассмотренных выше сплавов. Каждое зерно являлось двухфазным, в котором наблюдались в основном вблизи границ зерен мартенситные пластины наряду с аустенитным телом зерна (рис. 4, *d*). Фазовый состав подтверждается EBSD-анализом. В сплаве с 10 at.% алюминия идентифицируется практически 100% мартенситной фазы, а в сплаве с 20 at.% алюминия сосуществуют $B2$ -аустенит и мартенсит низкой симметрии.

Заключение

По результатам настоящего исследования была впервые определена и построена полная фазовая диаграмма термоупругих мартенситных превращений в сплавах квазибинарного разреза $NiMn-NiAl$. Измерены температуры мартенситных переходов и установлены типы кристаллических решеток мартенситных фаз в широком диапазоне составов, вычислены параметры их структуры $L1_0$, $10M$, $14M$.

Обнаружено, что высокообратимый термоупругий механизм мартенситного превращения в сплавах воспроизводился при многократном термоциклировании. Электронномикроскопически было показано, что мартенсит имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов пластинчатых и внутренне тонко двойникованных когерентных кристаллов с плоскими границами габитусов, близкими $\{110\}_{B2}$. Системы двойникового сдвига для всех типов мартенсита близки к мягкой моде $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle_{B2}$.

Поскольку температуры термоупругого мартенситного превращения данной группы сплавов изменяются в очень широком диапазоне, для практического применения в определенном заданном интервале температур эксплуатации может быть подобран сплав требуемого химического состава.

Работа выполнена при поддержке молодежного проекта ФАНО (№ 14-2-НП-30), РФФИ (№ 14-02-00379) и президиума РАН (№ 12-П-2-1060).

Список литературы

- [1] Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Казанцев В.А., Коуров Н.И. // *Материаловедение*. 2012. № 11. С. 3–10.
- [2] Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б., Белослудцева Е.С., Казанцев В.А., Коуров Н.И. // *ЖТФ*. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 104–113.
- [3] *Диаграммы состояний двойных металлических систем / Справочник под ред. М.П. Лякишева*. М.: Машиностроение, 1999. Т. 3. Кн. 1. С. 359–361.
- [4] Adachi K., Wayman C.M. // *Met. Trans. A*. 1985. Vol. 16. P. 1567–1579.

- [5] Kren E., Nagy E., Nagy I., Pal L., Szabo P. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1968. Vol. 29. P. 101–108.
- [6] Adachi K., Wayman C.M. // *Met. Trans. A*. 1985. Vol. 16. P. 1581–1597.
- [7] Литвинов В.С., Богачев И.Н., Архангельская А.А., Панцырева Е.Г. // *ФММ*. 1973. Т. 36. № 2. С. 388–393.
- [8] Пушин В.Г., Павлова С.П., Юрченко Л.И. // *ФММ*. 1989. Т. 67. № 1. С. 164–174.
- [9] Пушин В.Г., Юрченко Л.И., Соколова А.Ю., Иванова Л.Ю. // *ФММ*. 1994. Т. 78. № 6. С. 104–113.
- [10] Пушин В.Г., Кондратьев В.В. // *ФММ*. 1994. Т. 78. № 5. С. 40–61.
- [11] Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. *Сплавы с эффектом памяти формы / Под ред. Х. Фунакубо*. Пер. с японского. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
- [12] Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушин В.Г. // *ФММ*. 2011. Т. 111. № 2. С. 169–194.