

## Влияние легирования титаном на структуру, фазовый состав и термоупругие мартенситные превращения в тройных сплавах Ni–Mn–Ti

© Е.С. Белослудцева,<sup>1</sup> Н.Н. Куранова,<sup>1</sup> Н.И. Коуров,<sup>1</sup> В.Г. Пушин,<sup>1,2</sup> А.Н. Уксусников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
620137 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: pushin@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 12 декабря 2014 г.)

Изучалось поведение и свойства сплавов состава  $Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$  ( $y = 5, 10, 15, 25, 30$ ) в широком интервале температур. Исследование проводилось методами измерений электросопротивления, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, дифракции электронов и рентгеновских лучей. Обнаружено, что температура мартенситного превращения легированных сплавов может стать значительно ниже температурного интервала превращения бинарных сплавов  $Ni_{50}Mn_{50}$  и  $Ni_{49}Mn_{51}$ . В исследуемых образцах помимо тетрагонального  $L1_0$ -мартенсита выявлена сложная многослойная  $10M$  кристаллическая решетка. Установлено, что мартенсит имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких когерентных пластин нано- и субмикроструктурных кристаллов с плоскими границами габитусов в случае тетрагонального  $L1_0$ - и  $10M$ -мартенсита, близкими  $\{011\}_{B2}$ , попарно двойникованных по одной из 24 систем двойникового сдвига  $\{011\}\langle 10\bar{1}\rangle_{B2}$ .

### Введение

В сплавах  $Ni_{50}Mn_{50}$  и  $Ni_{49}Mn_{51}$  мартенситное превращение происходит при высоких температурах, что предъявляет особые требования к научному оборудованию при исследовании структуры и свойств этих сплавов в температурной области превращения. Нами ранее были подробно изучены тонкая структура и физические свойства данных сплавов и сделан вывод о термоупругом механизме мартенситного превращения, установлены критические температуры термоупругого мартенситного превращения в них:  $M_s = 970$  К,  $M_f = 920$  К,  $A_s = 970$  К,  $A_f = 1020$  К,  $M_s = 940$  К,  $M_f = 930$  К,  $A_s = 990$  К,  $A_f = 1000$  К соответственно [1,2]. Как известно, 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. [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]. В настоящей работе изучены структура и фазовые превращения в квазибинарных сплавах  $Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$ , исследовано влияние легирования титаном на особенности структуры и возможность термоупругих мартенситных превращений, их критические точки при прямых ( $M_s, M_f$ ) и обратных ( $A_s, A_f$ ) переходах.

### 1. Материал и методики экспериментов

Сплавы выплавляли методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного аргона (таблица). Для гомогенизации их подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом в вакууме при температуре 1173 К. Исходными компонентами для изучаемых материалов служили высокочистые металлы (чистотой 99.99%). 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 ( $\sim 100$  К/ч) от температуры 1073 или 1173 К.

Рентгеноструктурный анализ проводили на аппарате ДРОН-3М в медном излучении  $CuK_{\alpha}$ , монохроматизированном графитовым монокристаллом. Образцы исследовали после закалки при комнатной температуре, а также в высокотемпературной вакуумируемой камере ГПВТ-2000 при нагреве до температуры аустенитного состояния сплава и последующем охлаждении. Температуры начала и конца прямого и обратного мартенситного превращений устанавливали по появлению или исчезновению отражений мартенситной фазы и исчезновению или появлению отражений  $B2$ -аустенитной фазы соответственно. Электросопротивление  $\rho(T)$  сплава измеряли потенциометрическим методом по схеме двойного моста в интервале температур от 100 до 1170 К.

Электронно-микроскопические исследования на просвет в режимах светлого и темного полей выполняли на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200CX

Химические составы сплавов, критические температуры и значения гистерезиса мартенситного превращения

$Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$	Температура превращения, К				Величина гистерезиса $\Delta$ , К					
	$M_s$	$M_f$	$A_s$	$A_f$	$M_s - M_f$	$A_s - M_s$	$A_f - A_s$	$A_f - M_f$	$A_f - M_s$	$A_s - M_f$
0	970	920	970	1020	50	0	50	100	50	50
5	820	780	830	880	40	10	50	100	60	50
10	510	435	460	530	75	-50	70	95	20	25
15	260	160	195	280	100	-65	85	120	20	35
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

и SM-30. Для идентификации фаз применяли метод микродифракции от выбранного участка. Структуру массивных образцов, аттестацию химического состава изучали на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus, оборудованном системой EDS, а также системой EBSD-анализа, благодаря которой были построены карты разориентировок кристаллитов образцов. Использовали оборудование отдела электронной микроскопии ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

## 2. Результаты исследования и их обсуждение

### 2.1. Резистометрия

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 [1,2]. Выполненные нами ранее измерения  $\rho(T)$  показали, что мартенситное превращение в сплавах  $Ni_{50}Mn_{50}$  и  $Ni_{49}Mn_{51}$  происходит в интервале температур (920–1020) К и сопровождается ростом  $\rho(T)$ . Рис. 1 также наглядно демонстрирует по сравнению с бинарным стехиометрическим сплавом изменение не только положения критических точек сдвигового фазового перехода, но и характера хода и наклона кривой электросопротивления в зависимости от концентрации титана в тройных сплавах Ni–Mn–Ti. Видно, что переход сопровождался узким температурным гистерезисом (менее 50 К), который указывает на то, что превращение носит термоупругий мартенситный характер. Важно отметить, что ход зависимости  $\rho(T)$  в первом термоцикле практически не изменился и после десяти термоциклов мартенситного превращения. Обращает на себя внимание изменение температур превращения и наклона „петель“ гистерезиса при близких значениях его ширины при увеличении содержания титана. В отличие от стехиометрического сплава  $Ni_{50}Mn_{50}$  в сплавах с 5, 10 и 15 at.% Ti после завершения превращения (ниже точки  $M_f$ ) наблюдался небольшой прирост

электросопротивления с понижением температуры, что свидетельствует о понижении симметрии кристаллической решетки мартенситной фазы и росте упругих напряжений. Данный факт косвенно доказывает наличие сложной структуры кристаллических решеток мартенситных фаз. Сплавы с 25 и 30 at.% титана не испытывают мартенситного превращения вплоть до 100 К. Значения критических температур  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  и различных характеристик гистерезиса, определенные для изученных сплавов, приведены в таблице.

Анализ гистерезисных явлений при мартенситном превращении позволяет сделать вполне определенные

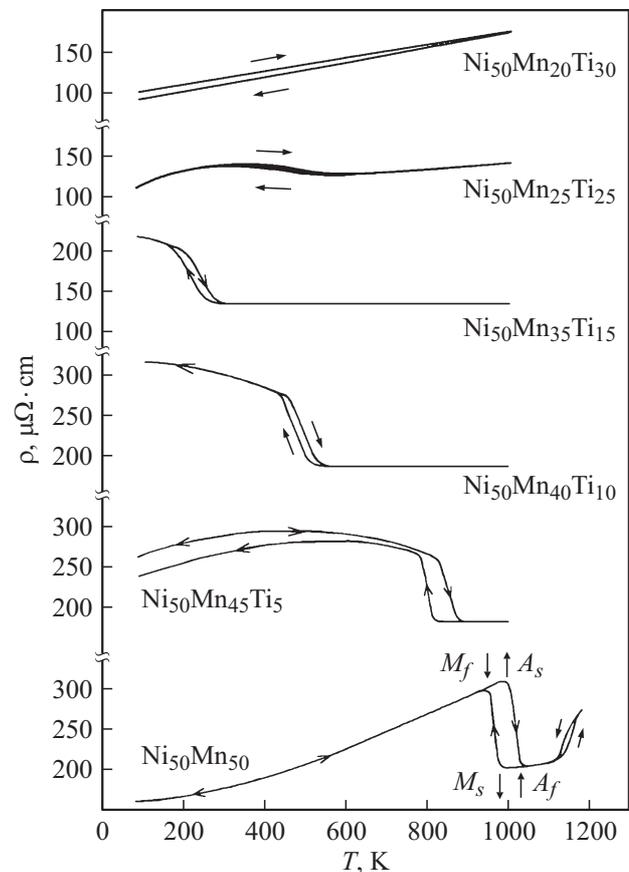


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления сплавов  $Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$  ( $y = 0, 5, 10, 15, 25, 30$ ) от состава.

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  $\sim 400$  К, тогда как в Au–Cd он очень мал:  $\sim 15$  К [11]. Данный факт свидетельствует 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 упругой энергии, запасенной 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 титана 5 at.% относится к первому типу (хотя  $M_s \approx A_s$ ), а в сплавах с содержанием титана 10 и 15 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 практически симметричным гистерезисом, т.е. ( $M_s - M_f$ ) близки ( $A_f - A_s$ ), ширина гистерезиса ( $A_f - M_s$ ,  $A_s - M_f$ ) даже уменьшается с понижением температур переходов, хотя температурный интервал перехода ( $A_f - M_f$ ) несколько возрастает 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 изменялся тип кристаллической решетки. Так, например, сплавы  $Ni_{50}Mn_{50}$  и  $Ni_{50}Mn_{40}Ti_{10}$  (рис. 2) при комнатной температуре находились в мартенситном состоянии. Вид дифрактограмм указывал на наличие тетрагональной (рис. 2, a) и более сложной многослойной решетки (рис. 2, b). В соответствии с расшифровкой рентгенограмм был определен тип кристаллической решетки, который соответствует для сплава  $Ni_{50}Mn_{50}$  тетрагональному  $L1_0$  ( $2M$ ) с параметрами  $a = 3.74$  nm,  $c = 3.52$  nm, а для сплавов с 5 и 10 at.% орторомбическому  $10M$  с параметрами, близкими:  $a = 0.44$  nm,  $b = 0.27$  nm,  $c = 2.11$  nm. Вид кривой электросопротивления, как и рентгеноструктурный анализ показали, что сплав  $Ni_{50}Mn_{35}Ti_{15}$  при комнатной температуре находился в состоянии  $B2$ -аустенита с параметром решетки  $a = 0.2976$  nm (рис. 1, 3). В нем мартенситный переход реализуется ниже комнатной температуры. По

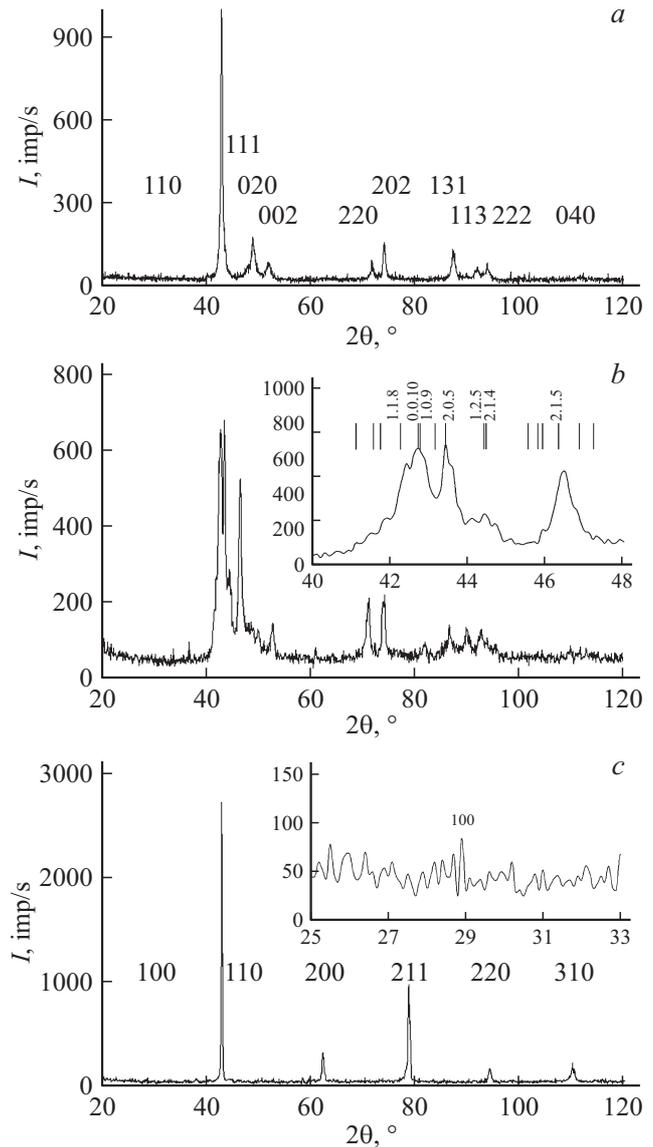


Рис. 2. Рентгенограммы закаленных сплавов: a —  $Ni_{50}Mn_{50}$ , b —  $Ni_{50}Mn_{40}Ti_{10}$ , c —  $Ni_{50}Mn_{35}Ti_{15}$ .

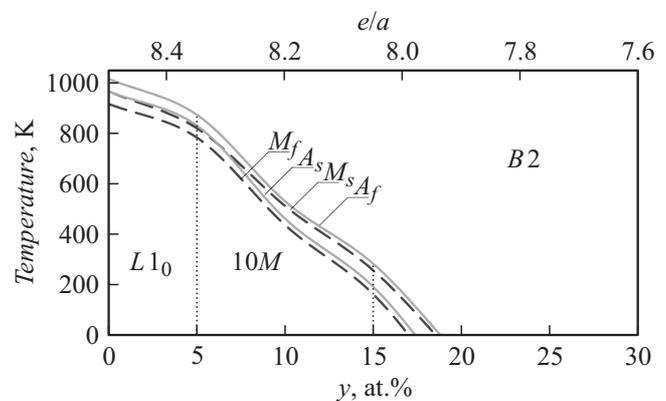
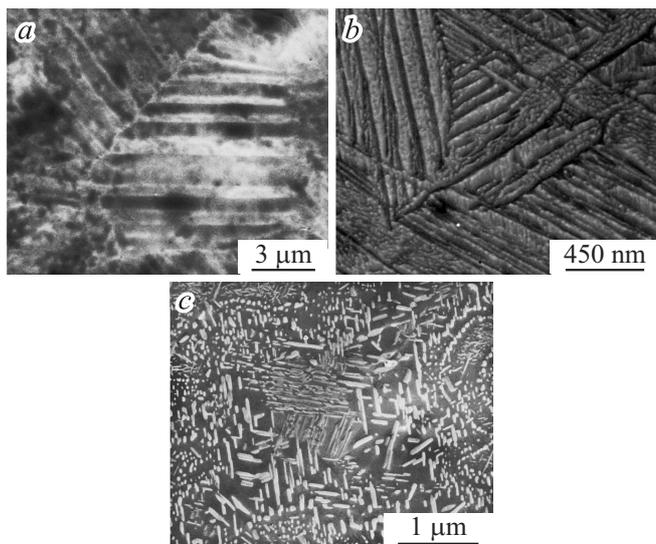


Рис. 3. Фазовая диаграмма критических температур мартенситных превращений квазибинарных сплавов системы NiMn–NiTi.

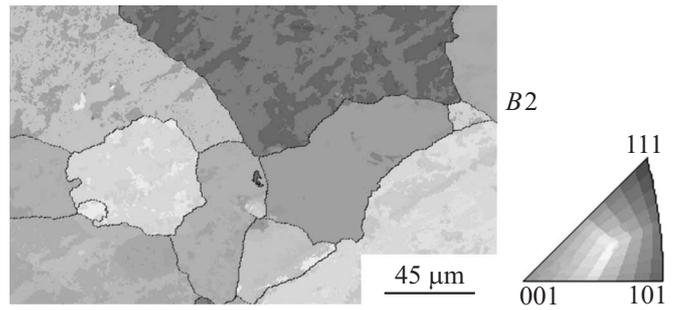
результатам комплексных исследований электросопротивления и рентгенофазового анализа была построена полная фазовая диаграмма термоупругих мартенситных превращений, определяющая зависимость критических температур от химического состава и электронной концентрации сплава (рис. 3, см. таблицу).

### 3. Микроскопия

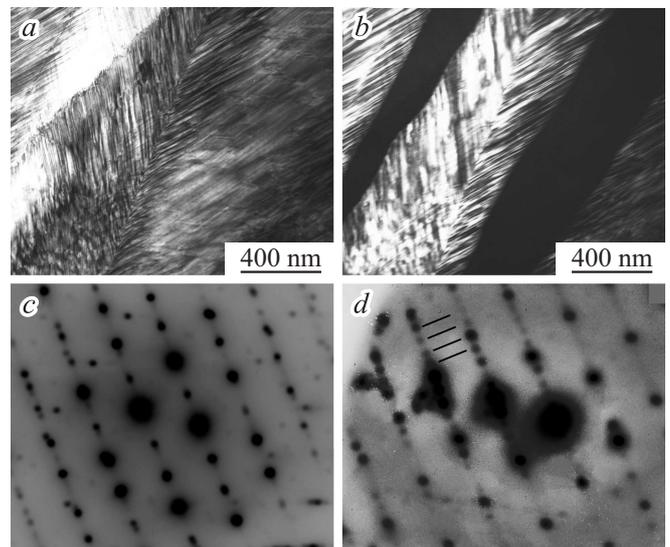
Электронно-микроскопические исследования проводили при комнатной температуре на тех же образцах, которые были исследованы методом рентгенофазового анализа. На рис. 4 представлены электронно-микроскопические изображения структур сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ti}_5$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Ti}_{10}$ , полученные на сканирующем электронном микроскопе в режиме обратнорассеянных вторичных электронов. Видно, что структура мартенсита характеризуется пакетно-пластинчатым строением. В более мелкодисперсных зернах (размером до  $5\ \mu\text{m}$ ) присутствовал, как правило, один пакет. 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, b*). Рис. 5 демонстрирует изображение зеренной структуры  $B2$ -аустенита закаленного сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ , полученное методом EBSD-анализа. Каждое аустенитное зерно обладает собственной независимой произвольной ориентировкой. Структура также отличается разнотельностью. Размеры зерен достигают десятков микрон. Светлопольные и темнопольные изображения, полученные на просвет, и соответствующие микроэлектроннограммы сплава



**Рис. 4.** Электронно-микроскопические изображения структур сплавов: *a* —  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ , *b* —  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ti}_5$ , *c* —  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Ti}_{10}$ , полученные в режиме обратнорассеянных вторичных электронов.



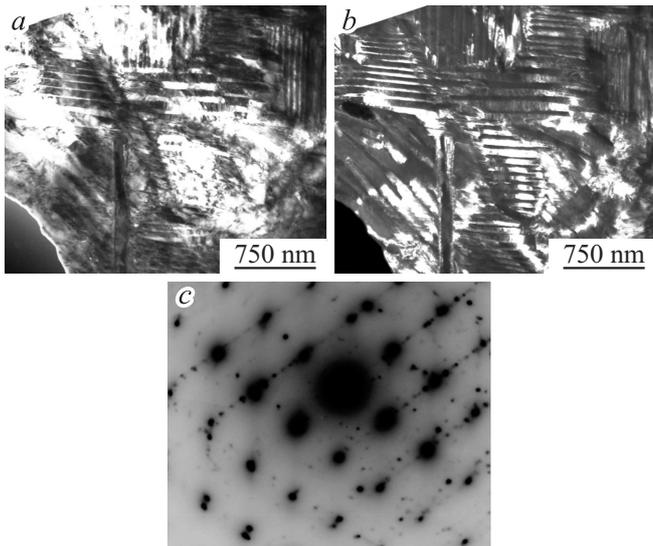
**Рис. 5.** Изображение зеренной структуры  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ , полученное методом EBSD.



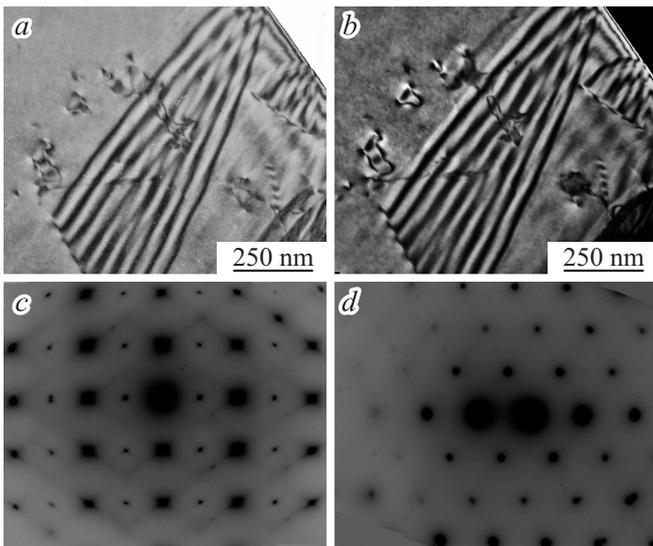
**Рис. 6.** Светлопольное (*a*) и темнопольное (*b*) изображения структуры и микроэлектроннограммы (*c, d*) сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ti}_5$ . Стрелками показаны экстрарефлексы на  $1/5$  между основными отражениями.

вов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ti}_5$  и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Ti}_{10}$  приведены на рис. 6, 7. Структура представлена пакетами пластинчатых тонкодвойникованных кристаллов. Экстрарефлексы, расположенные эквидистантно на расстоянии  $1/5$  между основными отражениями, свидетельствуют о многослойности решетки (рис. 6, *d*, 7, *c*). На рис. 8 приведены электронно-микроскопические изображения аустенитной фазы сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  и микроэлектроннограммы, полученные на просвет. В согласии с измерениями методом электросопротивления критических температур мартенситного превращения, точка  $M_f$  сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$  определяется ниже комнатной (рис. 1, см. таблицу), сплав находится в двухфазном аустенитно-мартенситном состоянии, о чем свидетельствуют изображения и микроэлектроннограммы на рис. 8.

Совместный следовой анализ микрофотографий и дифракций электронов позволил установить, что мартенсит состоит из пакетов попарно двойникованных



**Рис. 7.** Светлопольное (a) и темнопольное (b) изображения структуры и микроэлектронграмма (c) сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Ti}_{10}$ .



**Рис. 8.** Светлопольное (a) и темнопольное (b) изображения структуры и микроэлектронграммы (c, d) сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ ; ось зоны: c —  $[110]_{B2}$ , d —  $[111]_{B2}$ .

параллельных пластин с плоскими границами габитусов, близкими  $\{110\}_{B2}$  и тонкими вторичными двойниками внутри них, свидетельствуя о действии одной из 24 эквивалентных систем „мягкого“ сдвига  $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle_{B2}$  [1,2,11,12], как и в менее легированных титаном сплавах и в бинарном сплаве.

Наличие в мартенситной структуре сплавов иерархии пакетов кристаллов двойников может быть следствием действия многозародышевого механизма превращения и 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 свидетельствует практическое отсутствие дислокаций в кристаллах  $L1_0$ -мартенсита сплавов, в отличие от нетермоупругого мартенсита, характеризуемого высокой плотностью дислокаций [11].

## Заключение

В результате данного исследования была впервые определена и построена полная фазовая диаграмма мартенситных превращений. Измерены температуры мартенситных переходов и установлены типы кристаллических решеток мартенситных фаз в широком диапазоне составов, вычислены параметры их структуры  $L1_0$  и  $10M$ .

Обнаружено, что высокообратимый термоупругий характер мартенситного превращения в сплаве воспроизводился при многократном термоциклировании. Электронно-микроскопически было показано, что мартенсит имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких пластинчатых и внутренне двойникованных когерентных кристаллов с плоскими границами габитусов, близкими  $\{110\}_{B2}$ . Системы двойнивающего сдвига мартенсита близки к мягкой моде  $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle_{B2}$ .

Поскольку температура мартенситного превращения данной группы сплавов изменяется в очень широком диапазоне, для применения в определенном 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. Physics and Chemistry of Solids*. 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 в эффектом памяти формы / Под ред. Фунакубо Х.: 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.