

05.3;05.4

Термоупругие мартенситные превращения в тройных сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-z}\text{Ga}_z$

© Е.С. Белослудцева¹, Н.Н. Куранова¹, Е.Б. Марченкова¹,
А.Г. Попов¹, В.Г. Пушин^{1,2}

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

E-mail: pushin@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 1 апреля 2015 г.

Изучено влияние легирования галлием на структуру, фазовый состав и физические свойства тройных сплавов квазибинарного разреза $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-z}\text{Ga}_z$ ($0 \leq z \leq 25 \text{ at.}\%$) в широком интервале температур. Определена зависимость типа кристаллической структуры высокотемпературной аустенитной фазы и мартенсита, а также критических температур мартенситных превращений от состава сплавов. Построена фазовая диаграмма магнитных и мартенситных превращений. В исследуемой системе сплавов установлены концентрационные границы существования тетрагонального $L1_0$ ($2M$)-мартенсита и мартенситных фаз со сложными многослойными кристаллическими решетками $10M$ и $14M$. Показано, что преимущественная морфология мартенсита определяется иерархией пакетов тонких когерентных пластин нано- и субмикроструктурных кристаллов с плоскими границами габитусов, близкими $\{011\}_{B2}$, попарно двойникованных по одной из 24 систем двойнивающего сдвига $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle_{B2}$.

Исходными компонентами для создания изучаемого материала служили высокочистые металлы (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 β -фазы с последующей закалкой в воду или путем замедленного охлаждения ($\sim 100 \text{ K/h}$) от температуры 1173 К в течение 6–30 ч. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ образцов выполнены индукционным методом в синусоидальном магнитном поле

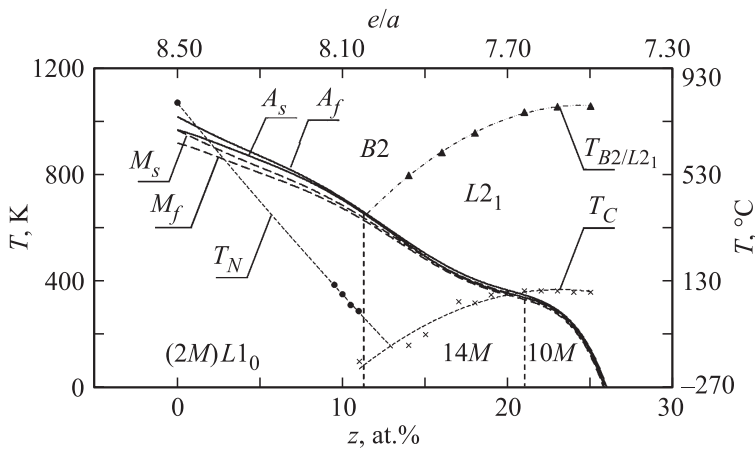


Рис. 1. Фазовая диаграмма критических температур мартенситных (прямых: начала — M_s и конца — M_f ; обратных: начала — A_s и конца — A_f) и магнитных превращений. Дополнительно использованы данные о температурах мартенситных переходов, опубликованные в работах [3,6], фазового упорядочения $B2 \rightarrow L2_1$ ($T_{B2/L2_1}$) и температуре Кюри (T_C) — в работе [6], температуре Нееля (T_N) — в работе [6].

с амплитудой 1.2 kA/m и частотой 80 Hz. Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200CX, CM-30 и сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus, укомплектованном системами EDS и EBSD, в отделе электронной микроскопии ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

Задачей данной работы являлось комплексное исследование кристаллоструктурных особенностей, фазовых превращений и свойств сплавов на основе системы Ni–Mn, бинарных и тройных, легированных галлием.

Как известно, при изучении фазовых переходов важную информацию о температуре и характере превращений дают исследования температурных зависимостей физических свойств. Выполненные нами ранее измерения электросопротивления $\rho(T)$ показали, что термоупругое мартенситное превращение в эквиатомном сплаве $Ni_{50}Mn_{50}$ происходит

в интервале температур 920–1020 К (см. таблицу) и сопровождается ростом $\rho(T)$ [1,2]. Температуры мартенситных превращений в остальных сплавах, химические составы и электронные концентрации которых указаны в таблице, определяли методом измерения магнитной восприимчивости в термоцикле „нагрев–охлаждение“. Установлено, что переход сопровождался узким температурным гистерезисом (менее 50 К), который указывает на термоупругий характер мартенситного превращения. Значения критических температур M_s , M_f , A_s и A_f и различных характеристик гистерезиса, определенные для изученных сплавов, приведены в таблице. По результатам выполненных измерений с учетом литературных данных была впервые построена полная фазовая диаграмма магнитных и термоупругих мартенситных превращений для изучаемой системы (рис. 1). Методом рентгеноструктурного фазового анализа был установлен фазовый состав сплавов. Дополнительно были учтены критические точки мартенситных превращений низколегированных сплавов и температура упорядочения $B2/L2_1$, измеренные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в работе [3], и концентрационные границы существования мартенситных фаз в ряде сплавов — по данным работ [4–6]. По результатам измерения электросопротивления, магнитной восприимчивости, ДСК и рентгеноструктурного фазового анализа и была построена фазовая диаграмма мартенситного и магнитных превращений (рис. 1).

На рис. 2 представлены изображения типичной микроструктуры сплавов $Ni_{50}Mn_{50}$ и $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$, полученные методом сканирующей электронной микроскопии в режиме на отражение во вторичных электронах. Установлено, что в более мелкодисперсных зернах (размером до $5 \mu m$) может присутствовать, как правило, один пакет. Межзеренные границы часто имеют округло-ступенчатую форму. В более крупных зернах пакеты стыкуются по межпакетным границам, которые также не являются идеально плоскими, хотя и разделяют когерентно сопряженные тетрагональные c -домены. Вместе с тем существуют очевидные различия морфологии мартенсита. При идентичном увеличении пластины $10M$ -мартенсита, как правило, значительно более узкие, чем пластины $14M$ -мартенсита и $2M$ ($L1_0$)-мартенсита (рис. 3). Кристаллиты низкотемпературной фазы всегда еще и внутренне двойникованы. Наличие в мартенситной структуре сплавов иерархии пакетов двойников, очевидно, является следствием действия многозародышевого механизма термоупругого превращения и последующего аккомодационного

Химические составы и электронные концентрации сплавов, критические температуры и значения гистерезиса мартенситного превращения

Ni ₅₀ Mn _{50-z} Ga _z		Температуры превращений, К					Величина гистерезиса Δ, К					
z, at. %	e/a	T _{B2/L21}	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	8.50		970	920	970	1020	50	0	50	100	50	50
2	8.42		907	880	920	954	27	13	34	74	47	40
4	8.34		860	830	860	897	30	0	37	67	37	30
6	8.26		807	785	830	845	22	23	15	60	38	45
8	8.18		755			790						
10	8.10		693			720						
14	7.94	801	546	525	540	557	21	-6	17	32	11	15
16	7.86	885	457	450	460	469	7	3	9	19	12	10
18	7.78	959	378	375	375	390	3	-3	15	15	12	0
21	7.66	1037	327	320	333	342	7	6	9	22	15	13
22	7.62		293	289	294	300	4	1	6	11	7	5
23	7.58	1059	273	277	277	281	-4	4	4	4	8	0
24	7.54		223	217	224	230	6	1	6	13	7	7
25	7.50	1061	129	120	137	146	9	8	9	26	17	17

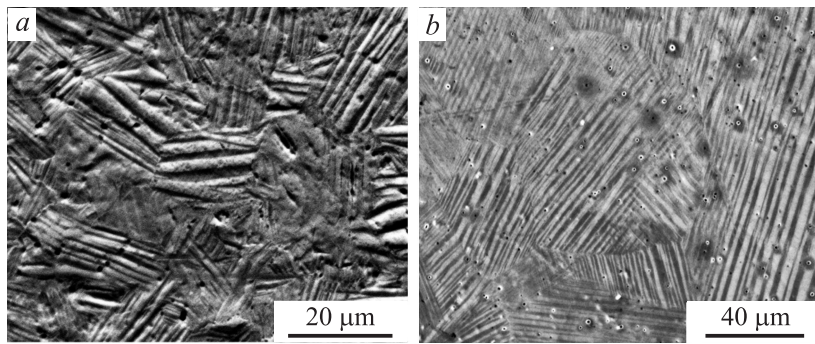


Рис. 2. Типичные SEM-изображения микроструктуры: *a* — тетрагонального $L1_0(2M)$ -мартенсита сплава $Ni_{50}Mn_{50}$; *b* — $10M$ -мартенсита сплава $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$.

адаптивного двойникования, прогрессирующего по мере охлаждения сплава. Можно полагать, 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. Их минимизация при эстафетной передаче сдвигового мартенситного превращения приводит к квазиизотропной форме пакетов в среднем по макроскопическому объему сплавов.

Рентгендифрактометрические и электронно-микроскопические исследования проводили при комнатной температуре на одних тех же образцах. Расчеты рентгенограмм показали, что сплавы с содержанием галлия до 10 at.% при комнатной температуре имели тетрагональную решетку типа $2M$ ($L1_0$), тогда как сплавы с концентрацией от 11–21 at.% Ga при комнатной температуре имели длиннопериодную мартенситную структуру типа $14M$. Это согласуется с присутствием на электронограммах мартенситных фаз $14M$ экстрарефлексов, расположенных эквидистантно на расстоянии $1/7$ между основными отражениями (ср. рис. 3, *a*, *b*). На электронограммах сплавов с 21–22 at.% Ga наблюдались дополнительные отражения на $1/5$ (рис. 3, *c*). Следовательно, в данных сплавах присутствовал $10M$ -мартенсит (рис. 3, *b*). Анализ микрофотографий позволил установить, что мартенсит состоит из пакетов параллельных пластин, двойниково ориентированных с

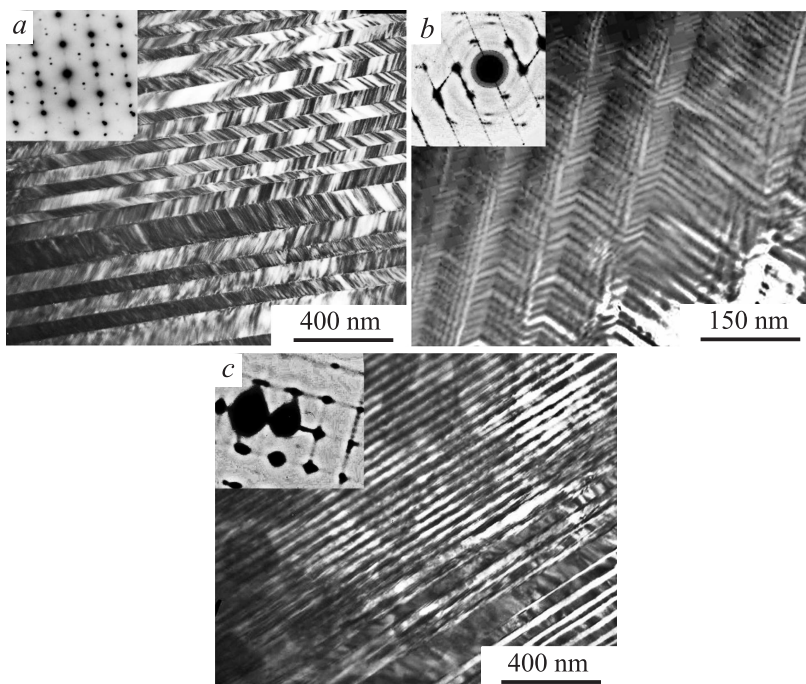


Рис. 3. Типичные светлопольные ТЕМ-изображения мартенсита и соответствующие электронограммы на вставках: *a* — $2M$ ($L1_0$) в сплаве $Ni_{50}Mn_{50}$; *b* — $14M$ в сплаве $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$; *c* — $10M$ в сплаве $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$.

плоскими границами и тонкими двойниками внутри. Сплавы, в состав которых входит 22–25 at.% Ga, испытывали термоупругое мартенситное превращение при температурах ниже комнатной. Их мартенситная фаза также обладала многослойной кристаллической решеткой $10M$.

Установлено, 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, например $\{111\}_{L1_0} \parallel \{101\}_{B2}$. Системы двойнивающего сдвига $L1_0$ -мартенсита $\{111\}\langle 11\bar{2} \rangle_{\text{ГЦТ}}$ близки

к мягкой моде $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle_{B2}$. Поскольку температура мартенситного превращения данной группы сплавов варьируется в широком диапазоне, то им можно найти применение в самых различных сферах техники.

Таким образом, в результате комплексного систематического исследования была впервые определена и построена обобщенная полная диаграмма фазовых магнитных и мартенситных превращений. Установлены особенности микроструктуры и типы кристаллических решеток аустенита и мартенситных фаз, измерены температуры мартенситных переходов в широком диапазоне составов.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ № 14-02-00379.

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. В. 6. С. 104–113.
- [3] Xu X., Nagasako M., Ito W., Umetsu R.Y., Kanomata T., Kainuma R. // *Acta Materialia*. 2013. V. 61. P. 6712–6723.
- [4] Cakir A., Acet M., Farle M. // *Phys. Status Solidi B*. 2014. V. 251. N 10. P. 2120–2125.
- [5] Entel P., Siewert M., Gruner M.E., Chakrabarti A., Barman S.R., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. // *J. Alloys Compounds*. 2013. V. 577. P. S107–S112.
- [6] Jiang Ch., Muhammad Y., Deng L., Wu W., Xu H. // *Acta Materialia*. 2004. V. 52. P. 2779–2785.