### 05

## Структура тетрагонального мартенсита в литом сплаве In<sub>95.42</sub>Cd<sub>4.58</sub>

© Ю.В. Хлебникова, Л.Ю. Егорова, Д.П. Родионов, В.А. Казанцев

Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, 620990 Екатеринбург, Россия e-mail: Yulia\_kh@imp.uran.ru

#### (Поступило в Редакцию 14 марта 2017 г.)

Методами металлографии, рентгенографии, дилатометрии и просвечивающей электронной микроскопии исследована структура мартенсита в сплаве In−4.58 at.%Cd. Показано, что при охлаждении ниже температуры мартенситного ГЦК→ГЦТ (FCC→FCT) превращения в сплаве образуется пакетная структура, состоящая из колоний тетрагональных пластин-ламелей, разделенных двойниковой границей {101}<sub>FCT</sub>. После цикла ГЦТ→ГЦК→ГЦТ превращений происходит перекристаллизация сплава с уменьшением размера зерна в несколько раз по сравнению с исходной структурой, при этом величина пакетов и отдельных мартенситных пластин в пакете коррелирует с изменением размера зерна сплава. При термоциклировании выявлена тенденция сплава к стабилизации высокотемпературной фазы.

DOI: 10.21883/JTF.2017.11.45126.2249

#### Введение

При фазовых превращениях в металлах и сплавах с ГЦК-решетками, когда новая фаза имеет тетрагональную решетку, происходит формирование структуры, элементы которой либо сдвинуты, либо повернуты друг относительно друга. Такая структура характерна для мартенситного превращения в сплавах In-Tl [1,2], In-Cd, Cu-Mn, Cr-Mn, Au-Mn, а также при формировании сверхструктуры L10 при упорядочении в сплавах, подобных Cu-Au [3], Co-Pt, Fe-Pt [4,5], Fe-Pd [6-8], Ni-Mn [9,10]. Образование тетрагонального мартенсита при ГЦК->ГЦТ (FCC->FCT) сдвиговом бездиффузионном превращении или в процессе упорядочения ниже точки Курнакова начинается с образования областей с ориентацией оси тетрагональности (оси с), параллельной различным направлениям (100) исходной ГЦК-фазы. Конечная микроструктура сплавов зависит от условий охлаждения в интервале температур ниже мартенситного перехода или точки Курнакова, а также последующей термической обработки.

Многие металлы и сплавы, испытывающие мартенситные превращения, в том числе сплавы на основе индия, привлекают к себе внимание аномальным изменением некоторых физических и механических свойств в предпереходной (или предмартенситной) области состояний. Изучению предмартенситных состояний в металлах и сплавах посвящена монография [2]. Общими чертами мартенситных переходов в сплавах индия, легированных таллием, кадмием, свинцом, ртутью, оловом и другими химическими элементами, являются: малое увеличение объема элементарной ячейки и степени тетрагональности (0.96-1.075), небольшой температурный гистерезис, термоупругий характер превращения и эффекты памяти, структурно-морфологические признаки [2,11]. ГЦТ мартенсит, формирующийся в этих сплавах, характеризуется наличием пакетной иерархии микродвойников (или *с*-доменов) по различным вариантам сдвига  $\{100\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ , образующих самоаккомодирующую с нулевой средней деформацией систему кристаллов с габитусами типа  $\{100\}$ . Несмотря на достаточно большое количество литературных данных, посвященных изучению различных аспектов ГЦК $\leftrightarrow$ ГЦТ мартенситных переходов [12-17], сведений о тонкой структуре мартенсита сплавов In—Cd на сегодняшний день не достаточно. Это связано с относительно низкими температурами мартенситного перехода и техническими сложностями проведения электронно-микроскопического исследования.

В настоящей работе на основе металлографических наблюдений, данных рентгенографии, дилатометрии и просвечивающей электронной микроскопии рассматриваются особенности структуры мартенсита в сплаве In<sub>95.42</sub>Cd<sub>4.58</sub>, сформировавшейся при постепенном охлаждении закристаллизованного слитка ниже температуры фазового превращения ГЦК—ГЦТ.

# Материал и методы исследования структуры

Бинарный сплав In-Cd был выплавлен в индукционной печи в атмосфере аргона из индия и кадмия чистотой не менее 99.9 wt.%. После кристаллизации слиток был охлажден на воздухе. Исследовали исходную структуру литого сплава, а также структуру нагретых до 130°C образцов, которые после часовой выдержки были охлаждены на воздухе.

Химический состав материала определяли методами количественного химического анализа и микроанализа на приставке EDAX для элементного анализа на сканирующем электронном микроскопе FEI "Quanta-200" в отделе электронной микроскопии ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" Института физики металлов УрО РАН. Микроанализ проводили в пяти различных точках образца с площади



Рис. 1. Структура (a) и химический состав (b) литого сплава In<sub>95.42</sub>Cd<sub>4.58</sub>.

не менее 0.04 mm<sup>2</sup>. Содержание кадмия в сплаве составляет 4.5 wt.% или 4.58 at.% (рис. 1).

Фазовый состав сплава, параметры кристаллических решеток фаз и степень тетрагональности определяли рентгеноструктурным методом. Рентгенограммы с поверхности образца In—Cd снимали при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3M с вращением в излучении Co- $K_{\alpha}$ .

Дилатограммы нагрева и охлаждения и температурную зависимость коэффициента линейного термического расширения снимали на дилатометре Ulvac Sincu-riku в интервале температур от 20 до 130°C при нагреве со скоростью ~ 3 K/min. Дилатометрические образцы изготавливали кубической формы и проводили измерения в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Для выявления микроструктуры образцов использовали травление в спиртовом растворе азотной и пикриновой кислот (4 ml концентрированной HNO<sub>3</sub>, 2 g сухой пикринки на 100 ml спирта). Структуру образцов после травления исследовали на оптическом микроскопе "Neophot-30".

Электронно-микроскопическое исследование проводили на микроскопе JEM-200CX при ускоряющем напряжении 160 kV с использованием специальной приставки, позволяющей охлаждать держатель с образцом жидким азотом. Фольги изготавливали по стандартным методикам.

## Результаты рентгенографического исследования

Сплав In<sub>95.42</sub>Cd<sub>4.58</sub> имеет температуру плавления  $T_m \approx 150^{\circ}$ С и очень узкую по шкале температур двухфазную ( $L + \alpha$ )-область в соответствии с диаграммой состояния системы In–Cd, фрагмент которой приведен на рис. 2. При охлаждении закристаллизовавшегося слитка



Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы In-Cd [15].

до комнатной температуры на воздухе (скорость охлаждения на порядок меньше, чем при закалке) в сплавах содержащих менее 7.5 at.% Сd должна формироваться однофазная структура тетрагонального мартенсита.

На дифрактограммах, снятых с поверхности образца, не было обнаружено следов аустенита, присутствуют линии (101), (111), (002), (200), (022), (220), (004), (400), соответствующие только тетрагональному мартенситу (рис. 3). Экспериментально определены по данным рентгеновской дифрактометрии параметры решетки сплава a = 4.6297 Å, c = 4.808 Å и степень тетрагональности c/a = 1.0385. Такая степень тетрагональности сплава хорошо укладывается в ряд имеющихся литературных



Параметры решетки и степень тетрагональности для серии сплавов In-Cd по литературным данным [15] и исследуемого сплава In-4.58 at.% Cd при комнатной температуре

**Рис. 3.** Дифрактограмма литого сплава  $In_{95,42}Cd_{4.58}$ . Съемка в излучении Со- $K_{\alpha}$ .

данных по серии сплавов In–Cd с различным содержанием кадмия (см. таблицу). Отметим, что по мере увеличения содержания кадмия в сплавах In–Cd степень тетрагональности  $\alpha$ -фазы уменьшается (см. таблицу, колонка 4). На основе экспериментально полученных значений параметров решетки сплава были рассчитаны межплоскостные расстояния, которые использовали в дальнейшем для расшифровки электронно-дифракционных картин.

### Дилатометрия

Согласно фазовой диаграмме, температуры ГЦК  $\leftrightarrow$  ГЦТ-переходов в сплаве  $In_{95.42}Cd_{4.58}$  лежат



**Рис. 4.** Дилатограммы (a) и изменение коэффициента температурного линейного расширения (b) при нагреве и охлаждении образцов сплава In<sub>95.42</sub>Cd<sub>4.58</sub>. Кривые 1-3 соответствуют циклам нагрева и охлаждения образцов.

в узком температурном интервале  $97-108^{\circ}$ С. Дилатометрические кривые, снятые в трех взаимно перпендикулярных направлениях образцов кубической формы, накладывались друг на друга практически идеально, что является свидетельством отсутствия анизотропии. Температура обратного мартенситного превращения ГЦТ—ГЦК при термоциклировании снижается с  $97.5 \pm 0.2^{\circ}$ С при первом цикле нагрева до  $91 \pm 0.2^{\circ}$ С при третьем цикле, величина коэффициента линейного расширения сплава при этом также уменьшается (рис. 4). Можно заключить, что при термоциклировании наблюдается склонность сплава к стабилизации высокотемпературной фазы.

#### Оптическая микроскопия

Микроструктура сплава  $In_{95.42}Cd_{4.58}$  представлена на рис. 5, *а*. Размер зерна в исходном (литом) сплаве составляет от 400  $\mu$ m до 3 mm, наблюдается сильная разнозернистость. Средний размер зерна  $1.2 \pm 0.2$  mm. На поверхности шлифа отчетливо видна структура в виде пакетов пластин тетрагонального мартенсита. Пластины, принадлежащие одному пакету, могут свободно проходить через границу и проникать во второй пакет, поэтому границы пакетов приобретают характерное для подобных структур "елочное" строение. Подоб-



**Рис. 5.** Характерный участок структуры (*a*), "елочное" строение границ пакетов внутри зерна (*b*) и треугольные сочленения пластин мартенсита (*c*) в литом сплаве In<sub>95.42</sub>Cd<sub>4.58</sub>.

ную картину можно наблюдать и в других сплавах с тетрагональным мартенситом, например в интерметаллидном соединении NiMn [10]. В качестве примера на рис. 5, b "елочные" границы пакетов обозначены штриховыми линиями. Следует отметить, что наиболее характерные углы пересечения мартенситных пластин в пакете составляют 60 и 90°. Например, в зерне 1 на рис. 5, b угол пересечения кристаллов мартенсита составляет 90°, а в зерне 2 — 60°. Довольно часто в пределах отдельного зерна кристаллы тетрагонального мартенсита образуют конфигурации в виде правильных треугольников (рис. 5, c).

### Просвечивающая электронная микроскопия

Как уже отмечалось во введении, в литературе крайне мало данных о тонкой структуре ГЦТ мартенсита сплавов In-Cd. Индий характеризуется малой величиной коэффициента теплопроводности (или удельной теплопроводностью) — 81.8 W/(m·K), для сравнения у меди этот показатель при комнатной температуре по разным справочным данным в зависимости от чистоты меди составляет от 386 до 403 W/(m·K). Поэтому в процессе

электронно-микроскопического исследования происходит быстрый разогрев фольги под электронным пучком, приводящий к реализации обратного превращения и сложностям при фиксации ГЦТ мартенсита. Поэтому для исследования структуры мартенсита использовали охлаждение держателя фольги в жидком азоте.

Структура сплава в мартенситном состоянии представляет собой набор параллельных пластин мартенсита, находящихся в двойниковом положении (рис. 6). По данным темнопольного и электронно-дифракционного анализа определено, что чередующиеся через одну пластины тетрагонального мартенсита имеют габитусы двойников типа {101}<sub>FCT</sub>. При переходе от одной ориентации мартенсита к соседней направление оси тетрагональности [001]<sub>FCT</sub> меняется на 90°. Отметим, что рефлексы от двойниковых ориентаций мартенсита имеют примерно одинаковую интенсивность (четвертый ряд в нижней части электронно-дифракционной картины справа на рис. 6, c). Образование пакета, состоящего из параллельных мартенситных пластин, находящихся в двойниковом положении с чередующимся направлением оси тетрагональной деформации, способствует минимизации внутренних напряжений при перестройке кристаллических решеток ГЦК-ГЦТ в процессе охлаждения сплава.



**Рис. 6.** Электронные микрофотографии тетрагонального мартенсита сплава  $In_{95.42}Cd_{4.58}$ : *а* — светлопольное изображение, *b* — темнопольное изображение в рефлексе **g** =  $0\overline{2}\overline{2}$  (показан стрелкой на электронограмме), *с* — электронно-дифракционная картина, *d* — схема расшифровки электронно-дифракционной картины.

Исследуемый сплав с содержанием 4.58 at.% Cd находится близко к границе перехода в двухфазное (ГЦК+ГЦТ) состояние. Когда электронно-микроскопическое исследование проводили без охлаждения, то в процессе нагрева фольги под электронным пучком можно было наблюдать как происходит растворение мартенситных пластин. Растворение мартенситных пластин или обратное ГЦТ-ГЦК превращение начинается от границы зерна, концы мартенситных пластин "обрываются" в теле зерна, не достигая границы (рис. 7, a). Причем одновременно с уменьшением длины мартенситного кристалла наблюдается его утонение, т.е. при ГЦТ-ГЦК превращении происходит движение не только торцевой, но и боковой границы мартенситного кристалла. При электронно-дифракционном анализе выявляются рефлексы, относящиеся к обеим фазам: ГЦТ мартенситу и ГЦК аустениту (рис. 7, b). Также на электронограммах заметно диффузное рассеяние вблизи рефлексов, а также тяжи вдоль направлений типа (110) и иногда (111). На схеме расшифровки электронно-дифракционной картины (рис. 7, с) серые кружки соответствуют мартенситу с осью зоны [121]<sub>FCT</sub>, а черные — аустениту с осью зоны [121]<sub>FCC</sub>. Когда

мартенситные кристаллы полностью растворились, на их месте часто образуются дислокации. На рис. 7, *d*, *e* показаны светлопольное и темнопольное изображения того же участка структуры, что и на рис. 7, *a*, но после завершения ГЦТ—ГЦК превращения видна серия почти параллельных дислокаций в аустените на месте бывших пластин тетрагонального мартенсита.

Ранее в работе [2] в экспериментах in situ при изучении процесса ГЦК $\leftrightarrow$ ГЦТ мартенситного перехода в сплавах  $In_{80}Tl_{20}$  и  $In_{75}Tl_{25}$  было установлено, что как прямое ГЦК $\rightarrow$ ГЦТ, так и обратное ГЦТ $\rightarrow$ ГЦК превращения часто происходят путем "срастания" или "рассыпания" тонких мартенситных двойниковых кристаллов. Причем при охлаждении наблюдали рост мартенситной пластины не только в длину, но и боковой рост. Такая же ситуация наблюдается и для сплава  $In_{95,42}Cd_{4.58}$ .

Структура сплава в аустенитном состоянии после завершения обратного мартенситного перехода имеет характерный контраст типа "ряби". Участок такой структуры показан на рис. 8, а. Электронно-дифракционные картины содержат только рефлексы от аустенита и характерные тяжи в направлении  $\langle 111 \rangle_{FCC}$  (рис. 8, b).



**Рис. 7.** Трансформация структуры сплава  $In_{95,42}Cd_{4.58}$  в процессе ГЦТ—ГЦК превращения: *a* — пластины тетрагонального мартенсита с размытыми краями, *b* — электронно-дифракционная картина, *c* — схема расшифровки электронно-дифракционной картины, *d* — направленная дислокационная структура ГЦК аустенита на месте бывших ГЦТ пластин, светлопольное изображение; *e* — темнопольное изображение в рефлексе **g** = 111 аустенита.

В работах [2,11,16,17] при изучении структуры тетрагонального мартенсита сплавов FePt, InTl и InCd были обнаружены в преддверии ГЦК—ГЦТ превращения (предмартенситное состояние) тетрагональные уширения брегговских отражений и нарастание диффузного рассеяния, локализованного вблизи них. Полученные результаты интерпретировались как следствие размягчения решетки и предпереходных структурных изменений. Причем аналогичные эффекты наблюдались не только в предмартенситном, но и в предаустенитном состояниях. В сплаве  $In_{95,42}Cd_{4,58}$  в предпереходной области ГЦТ—ГЦК превращения (предаустениное состояние) наблюдаются на электронограммах такие же эффекты (рис. 9).



**Рис. 8.** Участок структуры сплава в аустенитном состоянии с характерным контрастом типа "ряби" после завершения обратного мартенситного перехода (*a*) и электронно-дифракционная картина с осью зоны [101]<sub>FCC</sub> (*b*).



**Рис. 9.** Характерные электронно-дифракционные картины для сплава  $In_{95.42}Cd_{4.58}$  в предпереходном состоянии, оси зоны: a - [110], b - [310].

## Структура сплава после цикла нагрева и охлаждения

Часть образцов нагревали до температуры 130°С (в аустенитную область) и после выдержки в течение 1 h охлаждали на воздухе. Предварительно образцы были отполированы. Прежде всего после цикла нагрева и охлаждения на полированной поверхности образцов можно отметить появление рельефа (рис. 10). После цикла ГЦТ→ГЦК→ГЦТ превращений произошла перекристаллизация сплава с уменьшением размера зерна в несколько раз по сравнению с исходной структурой. В структуре присутствуют зерна в основном полиэд-

рической формы, средний размер которых составляет  $\sim 200\,\mu{\rm m}$ . Причем структуру сплава после перекристаллизации можно назвать однородной в отличие от структуры сплава в исходном (литом) состоянии, которая характеризуется сильной разнозернистостью.

Внутри зерен, как и в исходном сплаве, сформировался тетрагональный мартенсит, сгруппированный в пакеты. Некоторые относительно мелкие зерна состоят только из одного пакета, в таких зернах мартенситные пластины имеют только одно направление. В основном зерна состоят из нескольких пакетов, как и в исходном литом сплаве. Наиболее характерные углы пересечений пластин мартенсита в соседних пакетах составляют 60



Рис. 10. Структура сплава In<sub>95.42</sub>Cd<sub>4.58</sub> после цикла ГЦТ→ГЦК→ГЦТ превращений.

и 90°, как и в литом сплаве. Величина пакетов и отдельных мартенситных пластин в пакете коррелирует с изменением размера зерна сплава. Подобную корреляцию размера структурных элементов: ширины отдельных мартенситных пластин, размера пакетов и размера зерна наблюдали ранее в других сплавах с пакетным мартенситом, например, в работе [10] при изучении структуры тетрагонального мартенсита в псевдомонокристалле интерметаллидного соединения NiMn после двойной закалки и перекристаллизации.

## Заключение

Показано, что литой сплав In<sub>95.42</sub>Cd<sub>4.58</sub> при комнатной температуре имеет структуру тетрагонального мартенсита с параметрами a = 4.6297 Å, c = 4.808 Å и степенью тетрагональности c/a = 1.0385.

В ходе дилатометрического исследования выявлена тенденция сплава к стабилизации высокотемпературной фазы при термоциклировании. Определены точные температуры обратного мартенситного перехода ГЦТ—ГЦК при трех последовательных циклах нагрева:  $A_{s1} = 97.5$ ,  $A_{s2} = 94.2$  и  $A_{s3} = 91 \pm 0.2^{\circ}$ С.

Экспериментальные данные о тонкой структуре мартенсита в сплаве  $In_{95,42}Cd_{4.58}$ , особенно полученные впервые данные просвечивающей электронной микроскопии, являются еще одной иллюстрацией общих закономерностей строения тетрагонального мартенсита в большой группе сплавов и интерметаллидных соединений, таких как In–Tl, Ni–Mn, Pt–Fe, Cu–Au и др.

После цикла нагрева до 130°С с выдержкой в течение 1 h и последующего охлаждения на воздухе в сплаве произошла перекристаллизация с образованием более мелкого и однородного по размеру зерна, средний размер зерна составляет около 200 µm. Морфология и структура мартенситных пластин в сплаве после термоциклирования не претерпела заметных изменений, но размер пакетов, а также длина мартенситных пластин в пакете уменьшаются пропорционально уменьшению размера зерна.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России по теме "Структура", № 01201463331 (проект № 15-17-2-24), при частичной финансовой поддержке РФФИ № 16-03-00043.

Авторы выражают благодарность Л.И. Юрченко за помощь в проведении электронно-микроскопического исследования.

#### Список литературы

- [1] Баррет Ч.С., Массальский Т.Б. Структура металлов. Т. II. М.: Металлургия, 1984. С. 526–528.
- [2] Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.А. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 162 с.
- [3] Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. М.: Металлургиздат, 1985. 176 с.
- Wheing W., Feng Q., Gao V.-Q. // Acta Mater. 1998. Vol. 46. N 18. P. 6485–6495.
- [5] Хлебникова Ю.В., Родионов Д.П. // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 4. С. 9–15.
- [6] Щеголева Н.М., Магат Л.М. // ФММ. 1975. Т. 39. Вып. 3. С. 528-532.
- [7] Волков А.Ю., Гринберг Б.А., Кругликов Н.А., Родионова Л.А., Гущин Г.М., Саханская И.Н., Власова Н.И. // ФММ. 2003. Т. 95. С. 61–67.
- [8] Xu H., Wiezorek J.M.K. // Acta Mater. 2004. Vol. 52. N 2. P. 395–403.
- [9] 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.
- [10] Хлебникова Ю.В., Егорова Л.Ю., Родионов Д.П., Белослудцева Е.С., Казанцев В.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 6. С. 89–99.
- [11] *Кондратьев В.В., Пушин В.Г. //* ФММ. 1985. Т. 60. Вып. 4. С. 629–650.
- [12] Madhava M.R., Saunders G.A. // Alloys Phil. Mag. 1977. Vol. 36. N 4. P. 777–796.
- [13] Brodt M., Lakes R.S. // J. Mater. Sci. 1996. Vol. 31. P. 6577-6581.
- [14] Половов В.М., Понятовский Е.Г. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. Вып. 3. С. 937–945.
- [15] Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 3. Системы золота, индия, иридия, иттербия и иттрия. М.: Наука, 1976. С. 321–328.
- [16] Koyama Y, Nittono O. // Jap. J. Inst. Met. 1981. Vol. 45. N 9. P. 869–877.
- [17] Nittono O., Koyama Y. // Trans. JIM. 1982. Vol. 23. N 6. P. 285–295.