

05.1; 05.4

## Влияние термической обработки на упругие и неупругие свойства монокристаллов сплава $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$

© К.В. Сапожников<sup>1,2</sup>, В.И. Николаев<sup>1,2</sup>, В.М. Крымов<sup>1</sup>, С.Б. Кустов<sup>3</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Department de Física, Universitat de les Illes Balears, Palma de Mallorca, Spain  
E-mail: k.sapozhnikov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 19 декабря 2018 г.

Принято к публикации 24 декабря 2018 г.

Исследовано влияние термической обработки на динамический модуль Юнга, линейное и нелинейное внутреннее трение и дефект модуля Юнга монокристаллов сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ . Обнаружены сильные вариации всех исследованных параметров, которые связываются с изменением концентрации вакансий. Делается вывод, что вакансии образуют вблизи двойниковых границ атмосферы, плотность которых сильно зависит, а протяженность не зависит от концентрации вакансий.

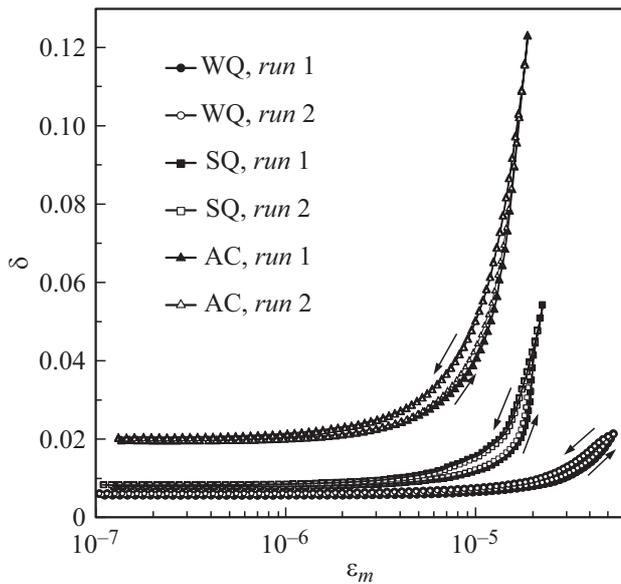
DOI: 10.21883/PJTF.2019.06.47500.17647

Ферромагнитные сплавы с эффектом памяти формы, в частности сплавы системы Ni–Fe–Ga, привлекают большое внимание исследователей вследствие их способности генерировать магнитоуправляемые деформации. Термическая обработка наряду с изменением состава является простейшим способом управления функциональными свойствами сплавов Ni–Fe–Ga, в первую очередь температурами мартенситных и магнитных фазовых превращений [1–3]. В качестве важных факторов, определяющих свойства сплавов Ni–Fe–Ga при термической обработке, обычно рассматриваются изменение степени атомного порядка и выделение  $\gamma$ -фазы, а роль точечных дефектов, в частности закалочных вакансий, либо игнорируется, либо анализируется с точки зрения их влияния на процесс упорядочения. Однако точечные дефекты являются одним из важнейших факторов, определяющих подвижность линейных и планарных дефектов, таких как дислокации, доменные, двойниковые и межфазные границы, и тем самым влияющих на функциональные свойства сплавов. Недавно было обнаружено, что закалка монокристаллов сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  от температуры отжига в мартенситную фазу приводит к эффекту гиперстабилизации мартенситной фазы [4,5]. Этот эффект проявляется в преимущественно нетермоупругом характере первого обратного мартенситного превращения. В качестве его причины указывалось заметание закалочных точечных дефектов движущимися межфазными границами в процессе обратного превращения [4,5]. Целью настоящей работы является акустическое исследование взаимодействия двойниковых границ с точечными дефектами в монокристаллах  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ , подвергнутых различной термической обработке.

Компьютерно-управляемая система [6], основанная на ультразвуковой резонансной методике составного пьезоэлектрического осциллятора, была использована для возбуждения продольных колебаний образцов в виде стержня и измерения внутреннего трения (ВТ) и динамического модуля Юнга на частотах около 90 кГц.

В качестве меры ВТ использовался логарифмический декремент колебаний  $\delta$ . Модуль Юнга  $E$  образцов определялся исходя из их плотности  $\rho$ , длины  $l$  и частоты основной гармоники  $f$ :  $E = 4\rho f^2 l^2$ . Измерялись зависимости ВТ и модуля Юнга от амплитуды колебательной деформации  $\varepsilon_m$  в диапазоне  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  при комнатной температуре. Измерения амплитудных зависимостей проводились как при увеличении  $\varepsilon_m$ , так и при ее последующем уменьшении. Одно измерение такой амплитудной зависимости длилось 1–2 min.

Монокристаллы  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  выращивались из расплава способом Степанова в виде цилиндрического прутка диаметром 3.5 mm с ориентацией  $[100]_A$  вдоль оси прутка. Образцы в виде стержней прямоугольного сечения размером около  $1 \times 1$  mm вырезались из кристалла электроискровым способом. Использовались три типа термообработки после отжига в течение 1.2 ks при 970 К: 1) охлаждение на воздухе (air-cooling — AC); 2) закалка в воду при комнатной температуре (water-quenching — WQ); 3) закалка в масло при температуре 390 К с последующей закалкой в воду при комнатной температуре (step-quenching — SQ). В случае медленного охлаждения степень атомного порядка сверхструктуры  $L2_1$  близка к максимально возможной [1]. Закалка в воду от 970 К приводит к минимальной степени атомного порядка [1] и максимальному количеству закалочных точечных дефектов. Ступенчатая закалка уменьшает количество закалочных точечных дефектов за счет их частичного отжига в аустенитной фазе при 390 К, при этом не ожидается существенного изменения степени



**Рис. 1.** Два последовательных измерения зависимости декремента колебаний от амплитуды колебательной деформации для образцов монокристалла  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ , подвергнутых различным термообработкам: закалка в воду (WQ), ступенчатая закалка (SQ), охлаждение на воздухе (AC). Стрелки указывают направление изменения амплитуды при измерениях.

атомного порядка по сравнению с прямой закалкой. Температуры прямого и обратного мартенситного превращения, а также точка Кюри образцов определялись с помощью калориметрии и по измерениям температурных зависимостей электрического импеданса. Образцы, охлажденные на воздухе, характеризуются температурами прямого и обратного мартенситного превращения около 330 и 340 К соответственно и точкой Кюри  $T_c = 290$  К. Образцы, подвергнутые прямой закалке в воду, находятся в гиперстабилизированном состоянии, в котором малая доля мартенсита испытывает обратное превращение вблизи 400 К, а основная часть требует перегрева до температур около 580 К (данные калориметрии приведены в [4]). Магнитное превращение после закалки становится размытым и сдвигается к  $T_c \approx 270$  К. Исследование структуры мартенситной фазы с помощью просвечивающей электронной микроскопии показало, что она представляет собой смесь немодулированной ( $2M$ ,  $L1_0$ ) и семислойной ( $14M$ ) структур. Наблюдения в оптическом микроскопе не выявили заметного влияния термической обработки на размеры и форму мартенситных вариантов.

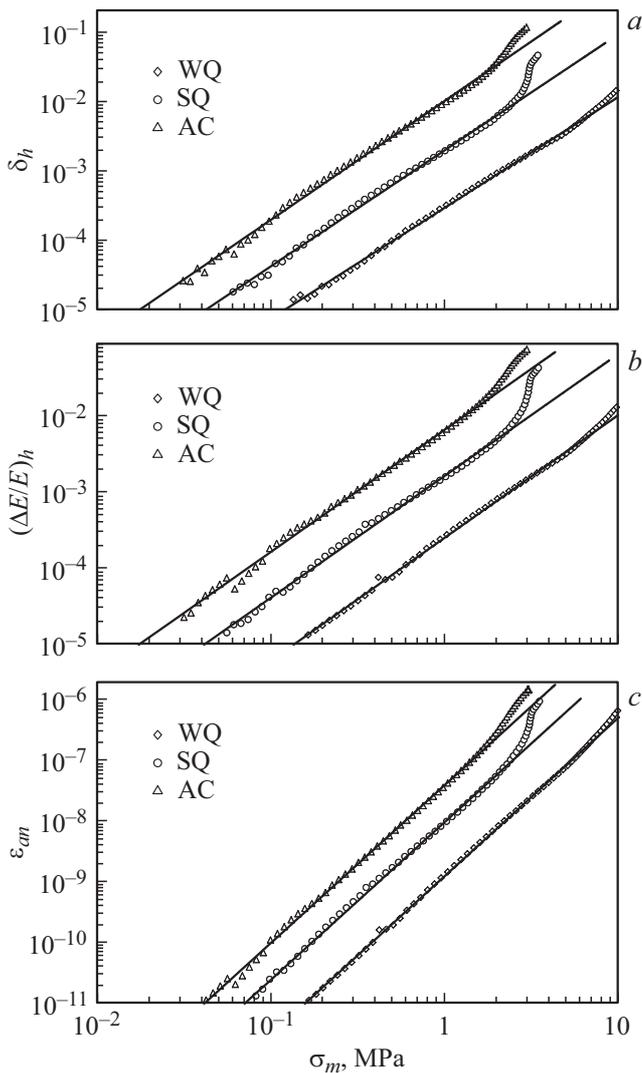
Модуль Юнга образцов существенно зависел от термообработки и составлял около 160, 165 и 180 GPa для свежеприготовленных образцов AC, SQ и WQ соответственно. Последующая длительная выдержка образцов при комнатной температуре приводила к существенному возрастанию величин модуля Юнга до уровней 180–195 GPa. Повторная термообработка состаренных образцов возвращает низкие значения модуля.

На рис. 1 представлены результаты двух последовательных измерений амплитудной зависимости ВТ для образцов, подвергнутых различным термообработкам. Повторные измерения проводились сразу после окончания первых измерений. Все кривые демонстрируют амплитудный гистерезис: ветви зависимостей, измеренные при возрастании  $\epsilon_m$ , всегда расположены ниже ветвей, измеренных при последующем убывании  $\epsilon_m$ . Этот гистерезис характеризуется быстрым возвратом. При немедленном повторном измерении уровень ВТ, измеренный при возрастании  $\epsilon_m$ , успевает практически восстановиться. Результаты демонстрируют очень сильную зависимость величин ВТ — как линейного, так и нелинейного (амплитудно-зависимого) — от термообработки. ВТ максимально в медленно охлажденном образце и минимально в образце, подвергнутом прямой закалке. Ступенчатая закалка дает промежуточный результат.

Амплитудно-зависимые части ВТ и дефекта модуля Юнга,  $\delta_h$  и  $(\Delta E/E)_h$ , определялись исходя из разницы значений ВТ и модуля Юнга, измеренных в линейном и нелинейном диапазонах амплитудных зависимостей:  $\delta_h = \delta(\sigma_m) - \delta_i$ ,  $(\Delta E/E)_h = (E_i - E(\sigma_m))/E_i$ , где  $\delta(\sigma_m)$ ,  $\delta_i$  и  $E(\sigma_m)$ ,  $E_i$  — значения ВТ и модуля Юнга в нелинейном и линейном диапазонах соответственно,  $\sigma_m = E(\epsilon_m)\epsilon_m$  — амплитуда колебательных напряжений. Амплитуда обратимой неупругой деформации  $\epsilon_{an}$  определялась с помощью данных для дефекта модуля Юнга:  $\epsilon_{an} = \epsilon_m(\Delta E/E)_h$ . На рис. 2 в логарифмических координатах представлены ветви зависимостей, измеренные при возрастании  $\epsilon_m$ . Видно, что амплитудные зависимости  $\delta_h$ ,  $(\Delta E/E)_h$  и  $\epsilon_{an}$  образцов AC и SQ демонстрируют три стадии: умеренный рост неупругости при низких амплитудах колебаний сменяется стадией резкого роста, а при самых высоких амплитудах рост снова замедляется. В образце WQ в исследованном диапазоне амплитуд наблюдаются только первая и вторая стадии, причем вторая выражена слабо. Низкоамплитудная стадия зависимостей характеризуется одинаковым наклоном для всех образцов. На рис. 2 она аппроксимирована степенными функциями  $\delta_h \propto \sigma_m^n$ ,  $(\Delta E/E)_h \propto \sigma_m^n$ ,  $\epsilon_{an} \propto \sigma_m^n$ . Показатель степени  $n \approx 1.6$  для всех кривых  $\delta_h$  и  $(\Delta E/E)_h$ . Отметим, что переход от первой ко второй стадии амплитудной зависимости для всех образцов происходит при одних и тех же значениях  $\epsilon_{an} \approx 10^{-7}$ .

Неупругие эффекты в мартенситной фазе сплавов Ni–Fe–Ga — как линейные, так и нелинейные — принято связывать с движением двойниковых границ [7–10]. Поскольку нам не удалось выявить влияния термообработки на размеры и форму мартенситных вариантов, будем считать, что в первом приближении плотность двойниковых границ не зависит от термообработки и наблюдаемые изменения упругих и неупругих свойств сплава обусловлены их различной подвижностью.

Полученные данные демонстрируют сильные вариации всех исследованных параметров ( $E$ ,  $\delta_i$ ,  $\delta_h$ ,  $(\Delta E/E)_h$ ,  $\epsilon_{an}$ ) с термообработкой. Эти вариации коррелируют с



**Рис. 2.** Амплитудно-зависимые части декремента колебаний (a), дефекта модуля Юнга (b) и амплитуды обратимой неупругой деформации (c) образцов монокристалла  $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ , подвергнутых различным термообработкам: закалка в воду (WQ), ступенчатая закалка (SQ), охлаждение на воздухе (AC). Низкоамплитудная стадия зависимостей аппроксимирована степенными функциями.

предполагаемым изменением концентрации закалочных точечных дефектов: чем выше концентрация, тем выше динамический модуль Юнга и ниже все характеристики неупругости. К сожалению, в литературе нет исследований закалочных точечных дефектов в сплавах Ni–Fe–Ga. Однако недавние исследования сплавов Ni–Mn–Ga [11], фазовые превращения и структуры фаз в которых аналогичны наблюдаемым в сплавах Ni–Fe–Ga, показали, что концентрация вакансий в них меняется при термообработке в очень широких пределах, достигая в сплавах, закаленных от высоких температур, значений 1000–2000 ppm. Высокая диффузионная подвижность точечных дефектов вблизи двойниковых границ, характерная для исследуемого сплава,

приводит к формированию атмосфер точечных дефектов, закрепляющих границы [4,5]. Отметим, что зависимость степени атомного порядка от термообработки также может оказывать влияние на исследуемые величины. Однако представленные данные не позволяют выделить вклад этого эффекта.

ВТ исследуемого сплава характеризуется обратимым амплитудным гистерезисом для всех примененных термообработок (рис. 1). Начиная с работы [12] такой обратимый амплитудный гистерезис ВТ обычно связывается с перераспределением атмосфер подвижных точечных дефектов колеблющимися дислокациями или планарными дефектами в процессе измерения. Трехстадийная амплитудная зависимость ВТ, подобная показанной на рис. 2, неоднократно наблюдалась нами ранее для различных сплавов в условиях высокой диффузионной подвижности точечных дефектов [13–15]. Она получила следующее объяснение. Низкоамплитудная стадия обусловлена движением дислокаций/границ внутри протяженных атмосфер точечных дефектов. Прорыв дислокаций/границ за пределы атмосфер и их колебания вне атмосфер при дальнейшем увеличении амплитуды колебаний приводят к стадии резкого роста ВТ, сменяющейся стадией слабой амплитудной зависимости ВТ при высоких амплитудах. Такая интерпретация стадийности была подтверждена прямой регистрацией гистерезисных петель напряжение–неупругая деформация в сплаве Cu–Al–Ni [13].

Наблюдаемые особенности поведения низкоамплитудной стадии неупругости (чуть более медленная, чем степенная, амплитудная зависимость неупругости и независимость наклона этой зависимости в логарифмических координатах от концентрации точечных дефектов) соответствуют предсказаниям теоретической модели [16] для атермического гистерезисного ВТ в твердых растворах, несмотря на то что модель описывает поведение линейных дефектов (дислокаций), а не планарных. Это соответствие позволяет сделать оценку относительного изменения плотности вакансионных атмосфер по методике, предложенной в работе [15]. Согласно [15], атермическое гистерезисное ВТ  $\delta_h \propto C^{-(n+2)/3}$ , где  $C$  — концентрация точечных дефектов,  $n$  — показатель степени зависимости  $\delta_h \propto \sigma_m^n$ ,  $\delta_h \propto C^{-1.2}$  для  $n \approx 1.6$ . Сравнивая значения  $\delta_h$  при постоянной величине  $\sigma_m$  на первой стадии зависимости  $\delta_h(\sigma_m)$  для образцов WQ, SQ и AC, получаем соотношения между соответствующими концентрациями вакансий в атмосферах:  $C_{WQ} \approx 17C_{AC}$ ,  $C_{SQ} \approx 3.8C_{AC}$ .

В отличие от плотности вакансионных атмосфер их протяженность практически не зависит от концентрации вакансий. Такой вывод можно сделать исходя из того наблюдения, что переход от первой ко второй стадии амплитудной зависимости происходит при одних и тех же значениях  $\epsilon_{an}$  для всех образцов (рис. 2, c). При условии неизменной плотности двойниковых границ этот факт означает, что независимо от термообработки границы начинают смещаться за пределы атмосфер при

одинаковой величине среднего смещения [15]. Независимость протяженности атмосфер от концентрации вакансий можно объяснить тем, что при комнатной температуре диффузия вакансий в исследованном сплаве ограничена областями решетки, прилегающими к двойниковым границам [5].

Таким образом, акустическое исследование монокристаллов  $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$  выявило сильное влияние термической обработки на их упругие и неупругие свойства, связанное с изменением концентрации вакансий, и позволило оценить параметры вакансионных атмосфер, закрепляющих двойниковые границы в кристаллах.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (госзадание № 3.1421.2017/4.6).

## Список литературы

- [1] Santamarta R., Cesari E., Font J., Muntasell J., Pons J., Dutkiewicz J. // Scripta Mater. 2006. V. 54. P. 1985–1989.
- [2] Heil T.M., Willard M.A., Reynolds W.T., Jr. // Met. Mater. Trans. A. 2007. V. 38A. P. 752–758.
- [3] Tolea F., Sofronie M., Crisan A.D., Enculescu M., Kuncser V., Valeanu M. // J. Alloys Compd. 2015. V. 650. P. 664–670.
- [4] Kustov S., Santamarta R., Cesari E., Sapozhnikov K., Nikolaev V., Fedorov V., Krymov V., Van Humbeeck J. // Solid State Phenom. 2012. V. 184. P. 355–360.
- [5] Kustov S., Sapozhnikov K., Wang X. // Funct. Mater. Lett. 2017. V. 10. P. 1740010 (1–9).
- [6] Kustov S., Golyandin S., Ichino A., Gremaud G. // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 442. P. 532–537.
- [7] Seguí C., Pons J., Cesari E., Dutkiewicz J. // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 438–440. P. 923–926.
- [8] Kustov S., Corró M., Cesari E. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 141907 (1–3).
- [9] Kustov S., Corró M., Cesari E. // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 521–522. P. 194–200.
- [10] Kustov S., Cesari E., Liubimova Iu., Nikolaev V., Salje E.K.H. // Scripta Mater. 2017. V. 134. P. 24–27.
- [11] Merida D., García J.A., Sánchez-Alarcos V., Pérez-Landazábal J.I., Recarte V., Plazaola F. // J. Alloys Compd. 2015. V. 639. P. 180–186.
- [12] Chambers R.H., Smoluchowski R. // Phys. Rev. 1960. V. 117. P. 725–731.
- [13] Kustov S.B., Van Humbeeck J., Hurtado I., Golyandin S.N., De Batist R. // Proc. 3rd Int. Symp. on mechanics and mechanisms of material damping. ASTM Spec. Tech. Publ. N 1304. Philadelphia: ASTM, 1997. P. 94–114.
- [14] Сапожников К.В., Кустов С.Б. // ФГТ. 1997. Т. 39. В. 10. С. 1794–1800.
- [15] Kustov S., Golyandin S., Sapozhnikov K., Cesari E., Van Humbeeck J., De Batist R. // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 3023–3044.
- [16] Gremaud G., Kustov S. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 9353–9364.