

Белослудцева Елена Сергеевна

**МИКРОСТРУКТУРА, ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА В2 СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni-Mn**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

Научный руководитель: Пушин Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией цветных сплавов, ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

Официальные оппоненты: Кащенко Михаил Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики, ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург

Шалаева Елизавета Викторовна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН), г. Томск.

Защита состоится 15 декабря 2017 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии (ИФМ УрО РАН) наук по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан «___» 201___ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Создание новых материалов, способных функционировать в разнообразных условиях, становится все более востребованным в условиях современного развития науки, техники и экономики. Наличие термоупругого мартенситного превращения в сплавах обеспечивает в них ряд уникальных физических явлений, таких как сверхупругость, сверхпластичность и эффект памяти формы. Сплавы с эффектами памяти формы способны «срабатывать» как при высоких (до 1000 К), так и криогенных температурах, а также принудительно за счет внешних воздействий, например, под нагрузкой, при нагреве электрическим током, или в магнитном поле. При этом принципиально важными являются простота их химического состава, технологичность металлургического процесса и последующих производственных переделов на уже имеющемся оборудовании. Наиболее эффективными являются бинарные сплавы на основе никелида титана, в которых реализуются эффекты памяти формы при температурах, близких к комнатной. Вместе с тем, современное развитие техники требует их использование в более широком температурном интервале. К таким материалам относятся, например, сплавы никелида марганца, в том числе, легированные третьим компонентом. Изучение бинарных сплавов Ni – Mn началось в середине XX века. Особое внимание среди исследователей данные сплавы приобрели в 90-е годы, когда стали изучать влияние легирования третьим компонентом, который представлен широким спектром химических элементов, однако систематические комплексные исследования структурно-фазовых превращений, и свойств в таких сплавах практически не проводились.

Целью данной работы является комплексное исследование закономерностей формирования структуры, фазовых превращений и свойств сплавов на основе системы Ni-Mn, бинарных и тройных квазибинарных, легированных Al, Ti, Ga, построение их фазовых диаграмм.

Для выполнения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Выявить особенности структурно-фазовых превращений и их характеристик в бинарных сплавах $Ni_{50}Mn_{50}$ и $Ni_{49}Mn_{51}$.
2. Определить влияние легирования титаном на структурно-фазовые превращения и физические свойства сплавов квазибинарного разреза $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$.
3. Определить влияние легирования алюминием на структурно-фазовые превращения и физические свойства сплавов квазибинарного разреза $Ni_{50}Mn_{50-y}Al_y$.
4. Установить особенности влияния легирования галлием на структурно-фазовые превращения и физические свойства сплавов квазибинарного разреза $Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$.
5. Выяснить кристаллографические и кристаллогеометрические механизмы мартенситного перехода и формирования предмартенситных состояний в изучаемых сплавах.

В качестве **объектов** исследования выбраны бинарные сплавы системы Ni-Mn и тройные квазибинарные сплавы систем Ni-Mn-Ti, Ni-Mn-Al, Ni-Mn-Ga.

Предметом исследования являются фазовые и структурные превращения, микроструктура, физико-механические свойства.

Научная новизна диссертации

Научную новизну диссертационной работы определяют следующие результаты, полученные лично соискателем:

1. Впервые определено, что высокообратимое мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow L1_0$ происходит в сплавах $Ni_{50}Mn_{50}$ при температурах $M_s = 980$ К, $M_f = 920$ К, $A_s = 970$ К,

$A_f = 1020$ К, а в $Ni_{49}Mn_{51}$ при температурах $M_s = 940$ К, $M_f = 930$ К, $A_s = 990$ К, $A_f = 1000$ К с уменьшением удельного объема (близким при M_s минус 0,75 %, а при M_f минус 1,7 %) при охлаждении, величина которого при нагреве в процессе обратного превращения полностью восстанавливается.

2. Впервые построены полные фазовые диаграммы мартенситных превращений в тройных сплавах квазибинарных разрезов $NiMn - NiTi$, $NiMn-NiAl$, $NiMn - NiGa$.
3. Установлено, что мартенсит всех сплавов имеет преимущественную пакетную морфологию в виде иерархии тонких пластинчатых и внутренне двойникованных кристаллов с плоскими границами габитусов $\{111\}_{L10} \parallel \{101\}_{B2}$. Сделан вывод, что системы двойникового сдвига мартенсита $\{111\} \langle 11\bar{2} \rangle_{ГЦТ}$ (или $\{101\} \langle 10\bar{1} \rangle_{ОЦТ}$) наследуют мягкую моду $\{101\} \langle 10\bar{1} \rangle_{B2}$ B2-аустенита, а мартенситное превращение в изучаемых сплавах носит высокообратимый термоупругий характер.
4. Электронно-микроскопически впервые показано, что в предмартенситном состоянии аустенит исследованных сплавов может быть описан ближним порядком атомных смещений по типу будущей мартенситной фазы в основном посредством коррелированных и сдвиговых смещений по системе $\{101\} \langle 101 \rangle_{ОЦК}$ с образованием нанолокализованных сдвиговых структур.
5. Впервые предложен кристаллоструктурный механизм ТМП $B2 \leftrightarrow L1_0$ (2M) для сплавов Ni-Mn путем однородного сдвига атомов кристаллической решетки в направлении, параллельном $\langle 01\bar{1} \rangle$, по плоскости $\{011\}$, описываемыми в базисе ОЦТ, (или $\langle 11\bar{2} \rangle$ по плоскости $\{111\}$, описываемыми в базисе ГЦТ- $L1_0$) и установлены, в отличие, от принятых для них ориентационных соотношений Бейна, соотношения: $(011)_{B2} \parallel (111)_{3R/2M}; [0\bar{1}1]_{B2} \parallel \langle \bar{2}11 \rangle_{3R/2M}$.
6. Обнаружено, что тройные квазибинарные сплавы $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ с содержанием Ti(x) более 15 ат. % при кристаллизации испытывают распад с выделением длиннопериодных упорядоченных трехкомпонентных фаз на основе Ni-Mn-Ti, обогащенных никелем от 53 до 59 ат. %. В сплавах, легированных алюминием и галлием, во всем интервале исследуемых квазибинарных составов распад не был обнаружен.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установленные в работе концентрационные и температурные зависимости фазовых переходов и структурно-морфологические закономерности термоупругих мартенситных превращений в исследуемых сплавах закладывают основы для дальнейшего теоретического исследования и практического применения таких материалов. Полученные результаты по исследованию их микроструктуры и свойств дают возможность использовать данные сплавы для разработки и изготовления различных конструктивных элементов в разных областях применения.

Методология и методы исследования

Методологической основой послужили научные труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области физики конденсированного состояния и материаловедения. В работе для определения температур мартенситного и магнитного перехода использовались несколько физических методов – резистометрия, дилатометрия и измерения магнитной восприимчивости, для определения химического и фазового состава – элементный энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, рентгеноструктурный фазовый анализ и микродифракция электронов. Исследования микроструктуры выполняли методами аналитической просвечивающей и растровой электронной микроскопии, в том числе ориентационной растровой микроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) в аустените трехкомпонентных сплавов систем Ni-Mn-Me (Me = Ti, Al, Ga) квазибинарных разрезов NiMn – NiTi, NiMn – NiAl, NiMn – NiGa реализуется особый вид атомного упорядочения по типу B2- или L2₁-сверхструктур, определяемый принципом целевого легирования соответствующих подрешеток сверхструктуры (никелевой и комбинируемой атомами марганца и третьего компонента: Ti, Al или Ga); тип упорядочения аустенитной фазы зависит от химического состава сплавов и меняется от B2 к L2₁ при легировании алюминием и галлием, когда электронная концентрация e/a становится меньше 8,04;
- 2) легирование титаном, алюминием и галлием расширяет область существования аустенита, понижая температуры термоупругого мартенситного перехода, при этом закономерно изменяется структурный тип мартенситных фаз (2M, 10M, 14M), что коррелирует со средней электронной концентрацией сплавов;
- 3) мартенситные превращения имеют высокообратимый термоупругий характер и происходят с уменьшением удельного объема при охлаждении;
- 4) морфология мартенсита во всех сплавах представлена иерархией пакетов тонких пластинчатых и внутренне двойникованных кристаллов с плоскими границами габитусов, близкими $\{101\}_{B2}$.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием аттестованных образцов, проведением измерений на сертифицированном оборудовании лаборатории цветных сплавов и отдела электронной микроскопии Центра коллективного пользования Института физики металлов Уральского отделения Российской академии наук (ЦКП ИФМ УрО РАН), а также воспроизводимостью результатов на большом числе сплавов и их согласием известными в литературе данными, полученными другими методами; использованием современных методов исследования структуры и фазового состава, включая растровую и просвечивающую аналитическую электронную микроскопию высокого разрешения, рентгеноструктурный фазовый анализ, измерения микротвердости, а также резистометрические, дилатометрические и магнитные исследования.

Личный вклад автора

Постановка задач и обсуждение полученных результатов проводились Е.С. Белослудцевой совместно с научным руководителем д. ф.-м. н. В.Г. Пушиным. Лично Е.С. Белослудцевой были подготовлены образцы и проведены систематические исследования методами рентгеноструктурного фазового анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, измерений микротвердости, а также численные расчеты. Дилатометрические исследования проводились совместно с канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. В.А. Казанцевым в лаборатории нейтронных исследований ИФМ УрО РАН. Изучение температурных зависимостей электросопротивления сплавов проводили совместно с д-ром физ.-мат. наук, гл. науч. сотр. Н.И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Измерения магнитной восприимчивости проводили совместно с канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., руководителем отдела магнитных измерений А.В. Королевым в ЦКП ИФМ УрО РАН и канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. А.Г. Поповым в лаборатории ферромагнитных сплавов ИФМ УрО РАН. Результаты исследований неоднократно докладывались Е.С. Белослудцевой на всероссийских и международных конференциях.

Публикации

По материалам диссертации имеется 10 публикаций, в том числе 8 статей в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, глава в монографии, а

также 30 тезисов докладов на российских и международных конференциях

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях:

1. XII Международная конференция «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2011).
2. Вторые московские чтения по проблемам прочности материалов, посвященных 80-летию со дня рождения академика РАН Ю.А. Осипьяна (Москва, Черноголовка, 2011)
3. Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов (Москва, 2011).
4. XII Международная научно-техническая уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых (Екатеринбург, 2011).
5. XX Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2012).
6. Физико-химия и технология неорганических материалов (Москва, 2012).
7. XIII Международная научно-техническая Уральская школ-семинар металловедов – молодых ученых (Екатеринбург, 2012).
8. VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», посвященная 110-летию со дня рождения академика Г.В.Курдюмова (Москва, Черноголовка, 2012).
9. Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013).
10. 54 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Екатеринбург, 2013).
11. XIV Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2013).
12. Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013», посвященного 100-летию со дня рождения профессора М.П. Шаскольской (Москва, 2013).
13. Международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы» (Белоруссия, Витебск, 2014).
14. 55-ая Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Украина, Харьков, 2014).
15. XIII Международная конференция «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов – ДСМСМС-2014» (Екатеринбург, 2014).
16. VIII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Москва, Черноголовка, 2014).
17. XV Международная научно-техническая уральская школ-семинар металловедов – молодых ученых. (Екатеринбург, 2014).
18. Научная сессия Института физики металлов УрО РАН по итогам 2014 года (Екатеринбург, 2015).
19. XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2015).
20. 18-ый Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-18) (Ростов-на-Дону, 2015).
21. Вторая Международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Санкт-Петербург, 2016).

Работа автора удостоена Премии для молодых научных сотрудников им. В.Д. Садовского 2013 г.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Структура» (№ гос. регистрации 0120463331), следующих программ и грантов:

Проекты Президиума РАН №12-П-2-1060; УрО РАН 12-У-2-1036; УрО РАН №12-2-2-005-АРКТИКА; Молодежный научный проект ФАНО 14-2-НП-30; УрО РАН № 15-9-2-17; РФФИ №15-12-10014; РФФИ №11-02-00021.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Изложенные в диссертации результаты соответствуют пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» и пункту 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 167 страниц, включая 7 формул, 13 таблиц и 111 рисунков. Список литературы включает 150 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, ее научная теоретическая и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе анализируются имеющиеся в литературе сведения о термоупругом мартенситном превращении (ТМП). Рассмотрены основные закономерности влияния легирования на температуры фазовых переходов и структуру низкотемпературных мартенситных фаз. Приведены современные представления о процессах, происходящих в сплавах в предмартенситном состоянии. Отмечается, что в настоящее время нет достаточного количества экспериментальных данных о влиянии легирования на температуру и протекание ТМП, не построены полные диаграммы фазовых превращений трехкомпонентных сплавов, исследуемых в данной работе. Поставлена цель и определены задачи диссертационной работы.

Во второй главе обоснован выбор материалов и методов для исследования термоупругих мартенситных превращений. Были выбраны 23 сплава следующих составов:

- бинарные сплавы эквиатомный и обедненный по никелю $Ni_{50}Mn_{50}$ и $Ni_{49}Mn_{51}$;
- тройные квазибинарные сплавы, легированные титаном: $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ ($x = 5; 10; 15; 20; 25; 30$ ат. %);
- тройные квазибинарные сплавы, легированные алюминием: $Ni_{50}Mn_{50-y}Al_y$ ($y = 10; 18; 20; 22; 24; 25$ ат. %);
- тройные квазибинарные сплавы, легированные галлием $Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$ ($z = 19; 20; 21; 21,5; 22; 22,5; 23; 24; 25$ ат. %).

Все тройные сплавы синтезировали методом прецизионного замещения марганца третьим компонентом.

Сплавы выплавляли методом индукционной плавки в атмосфере очищенного аргона. Для гомогенизации их подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим отжигом до 30 ч в вакууме при температуре 1173 К. Исходными компонентами для изучаемых материалов служили высокочистые металлы (чистотой

99,99 ат. %). Слитки разрезали на электроискровом станке на пластины, которые затем вновь подвергали гомогенизирующему отжигу в состоянии β (B2)-фазы в течение от 6 до 30 ч с последующей закалкой в воду или путем замедленного охлаждения (примерно 100 К/ч) от температуры 1073 К или 1173 К.

Температурную зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ образцов определяли индукционным методом в синусоидальном магнитном поле с амплитудой 1,2 кА/м и частотой 80 Гц. Электросопротивление $\rho(T)$ сплавов измеряли потенциометрическим методом по схеме двойного моста в интервале температур от 100 до 1170 К. Методом дилатометрии определяли коэффициент теплового расширения определяли в интервале температур от 290 до 1100 К. Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили на аппарате ДРОН-3М в медном излучении $\text{Cu } K_{\alpha}$, монохроматизированном графитовым монокристаллом. Образцы изучали после закалки при комнатной температуре, а также в высокотемпературной вакуумируемой камере ГПВТ-2000 при нагреве до температуры аустенитного состояния сплава и последующем охлаждении. Электронно-микроскопические исследования на просвет в режимах светлого и темного полей проводили на микроскопах JEM-200CX, CM-30 и Tescan G². Для идентификации фаз применяли метод микродифракции от выбранного участка. Изучение структуры массивных образцов и аттестацию химического состава выполняли на растровом электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus, оборудованном системой энергодисперсионного (EDS), а также системой ДОРЭ-анализа, благодаря которой были построены карты разориентировок кристаллитов образцов. Использовали оборудование отделов электронной микроскопии и магнитных измерений ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН. Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450 – 76.

Третья глава посвящена изучению бинарных сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$. Определены температуры фазовых переходов, фазовый состав. Изучена их микроструктура.

Были выполнены измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) $\Delta L/L_0(T)$ на образцах кубической формы сплава $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ и на трех соседних по расположению в исходном слитке образцах кубической формы, ориентированных вдоль различных взаимно ортогональных направлений ребер образцов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, при нагреве в интервале температур от 290 до 1100 К и последующем охлаждении (рис. 1). Это позволило непосредственно определить не только линейные эффекты $\Delta L/L_0$, но в последнем случае и объемный эффект превращения $\Delta V/V$, а также критические температуры превращения (табл. 1). Объемный эффект превращения составил $\pm (1,7-1,8)$ %. Сравнивая данные измерений $\rho(T)$ и $\Delta L/L_0(T)$, можно заключить, что температуры мартенситных превращений, установленные по этим зависимостям (см. табл. 1), в пределах оцениваемой в ± 5 К погрешности измерений совпадают для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и близки с температурами для сплава $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$.

По данным РФСА сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ при комнатной температуре имеют тетрагональную ГЦТ-решетку типа $L1_0$ с параметрами элементарной ячейки, близкими $a = 0,3740$ нм, $c = 0,3520$ нм, $c/a = 0,94$. Рентгенографически и электронномикроскопически установлено также, что закаленные сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ при комнатной температуре являются практически однофазными и в них присутствуют только кристаллы мартенсита с тетрагональной $L1_0$ (2M)-структурой.

Были определены параметры a и c мартенситной фазы $L1_0$ при различных температурах и построена их температурная зависимость. Установлено, что с понижением температуры величина a снижалась, c , напротив, увеличивалась, а их отношение,

определяющее степень тетрагональности c/a , уменьшалось, изменяясь от 0,90 до 0,94. Таким образом, при охлаждении в процессе мартенситного превращения и после его завершения происходило сжатие решетки тетрагональной фазы вдоль оси a и растяжение вдоль оси c . При температуре 300 К значения параметров решетки L_{10} -мартенситной фазы становились равными значениям, полученным на закаленном сплаве.

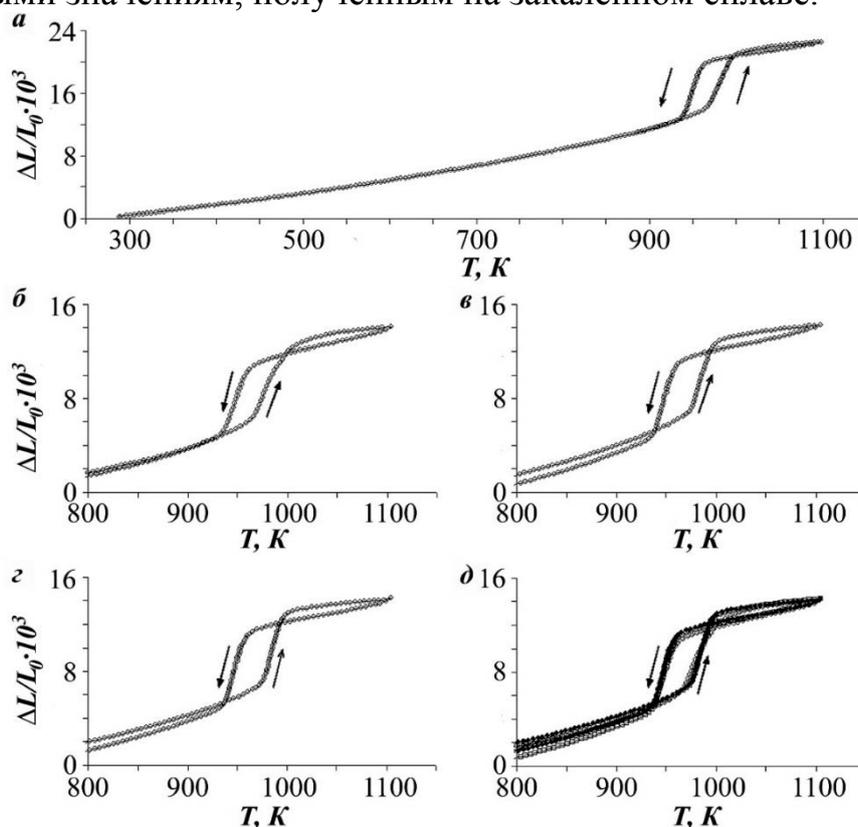


Рис. 1. Температурные зависимости линейного коэффициента расширения $\Delta L/L_0(T)$: сплав $Ni_{49}Mn_{51}$ (термоцикл: RT \rightarrow 1170 К \rightarrow RT) (а), сплав $Ni_{50}Mn_{50}$ (фрагменты кривых в термоцикле: 800 \rightarrow 1100 \rightarrow 800 К для трех образцов кубической формы взаимно ортогональных ориентаций (б, в, г) и их суперпозиция (д))

Таблица 1. Температуры начала (M_s , A_s) и конца (M_f , A_f) прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) мартенситного превращения и его гистерезис (Δ) в сплавах $Ni_{50}Mn_{50}$ и $Ni_{49}Mn_{51}$ по данным измерения электросопротивления ($\rho(T)$) и коэффициента линейного расширения ($\Delta L/L_0(T)$)

Сплав	Методы исследования	Температуры М, К				Величина гистерезиса Δ , К						
		M_s	M_f	A_s	A_f	$M_s - M_f$	$A_s - M_s$	$A_f - A_s$	$A_f - M_f$	$A_f - M_s$	$A_s - M_f$	ΔT
$Ni_{50}Mn_{50}$	$\rho(T)$	970	920	970	1020	50	0	50	100	50	0	50
	$\Delta L/L_0(T)$	960	940	970	990	20	10	20	50	30	30	30
$Ni_{49}Mn_{51}$	$\Delta L/L_0(T)$	940	930	990	1000	10	50	10	70	60	60	60

Примечание – $\Delta T = 1/2(A_f + A_s) - 1/2(M_s + M_f) = 1/2(A_f - M_f) - 1/2(A_s - M_s) = 1/2(A_f - M_s) + 1/2(A_s - M_f)$

При электронномикроскопических исследованиях на просвет было установлено, что закаленные сплавы $Ni_{50}Mn_{50}$ (рис. 2) и $Ni_{49}Mn_{51}$ в мартенситном состоянии имеют ряд характерных особенностей морфологии и внутренней структуры кристаллов мартенсита. Мартенсит представлял собой иерархию пакетов кристаллов, состоящих из 24 вариантов попарно двойникованных параллельных пластин с плоскими когерентными границами и тонкими внутренними вторичными нанодвойниками. При следовом анализе и расшифровке микроэлектронограмм установлено, что кристаллы мартенситной фазы имеют ГЦТ-структуру, габитус, близкий $(111)_{ГЦТ}$, и двойникованы по тем же плоскостям $(111)_{ГЦТ}$. Наличие сверхструктурных отражений типа 001 и 110 свидетельствует, что

мартенсит является атомноупорядоченным по типу L1₀.

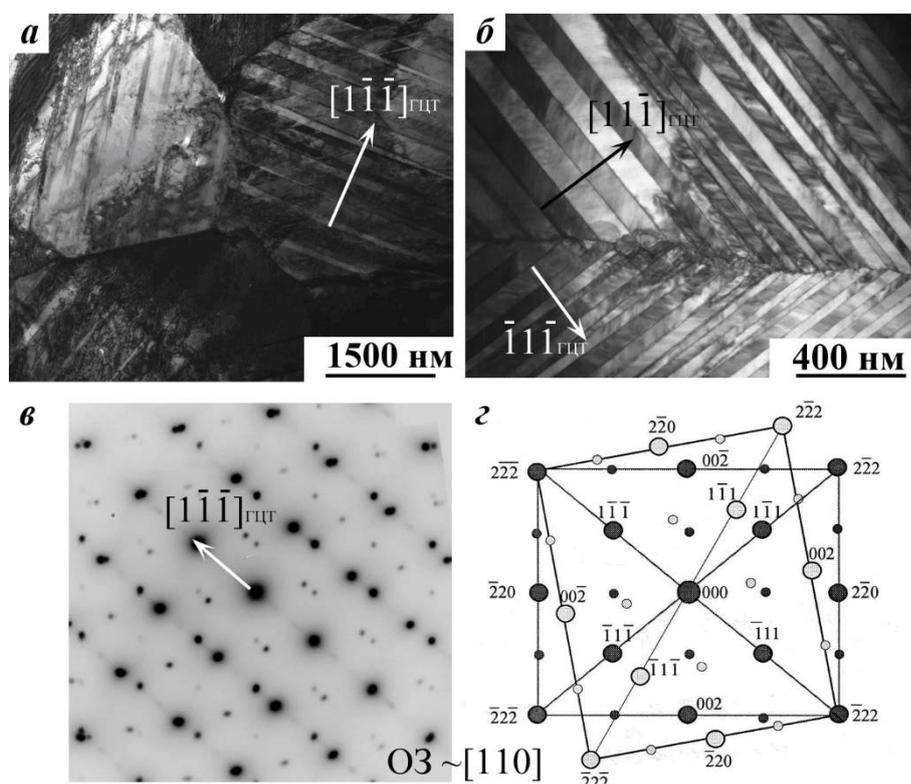


Рис. 2. Типичные электронно-микроскопические изображения (а, б) структуры L1₀-мартенсита закаленного от 1073 К сплава Ni₅₀Mn₅₀ при комнатной температуре, микроэлектроннограмма, соответствующая попарнодвойникованным L1₀-кристаллам (в), и схема ее расшифровки (г)

Формально наличие в мартенситной структуре сплавов иерархии пакетов двойников может быть как следствием действия многозародышевого механизма превращения, так и результатом последующего прогрессирующего аккомодационного адаптивного двойникования. Можно считать, что основной причиной образования хорошо организованной иерархии когерентных кристаллов-двойников в сплавах Ni-Mn являются анизотропные упругие напряжения, возникающие и накапливаемые в процессе термоупругого механизма мартенситного превращения.

В **четвертой главе** описано влияние легирования титаном на ТМП, структуру и свойства сплавов системы Ni-Mn.

Из анализа полученных данных (рис. 3) следует, что фазовый переход характеризуется высокой обратимостью и узким температурным гистерезисом (менее 50 К), что характерно для его термоупругого механизма. Обращает на себя внимание изменение температур превращения и наклона «петель» гистерезиса при сравнительно близких значениях его ширины в зависимости от увеличения содержания титана. В отличие от стехиометрического Ni₅₀Mn₅₀ в сплавах с 5, 10 и 15 ат. % Ti после завершения превращения (ниже точки M_f) наблюдалось не снижение, а напротив, небольшой прирост электросопротивления с понижением температуры, что свидетельствует о понижении симметрии кристаллической решетки мартенситной фазы, росте ее дефектности и упругих искажений. Сплавы с 25 и 30 ат. % титана не испытывали мартенситное превращение вплоть до 100 К. Значения критических температур M_s, M_f, A_s, A_f и различных характеристик температурного гистерезиса, определенные для изученных сплавов, а также их средняя электронная концентрация, приведены в табл. 2.

По данным РФСА был определен фазовый состав всех исследованных сплавов. Установлено, что в зависимости от легирования изменялся тип кристаллической решетки

мартенсита. Так, например, сплавы $Ni_{50}Mn_{50}$ и $Ni_{50}Mn_{40}Ti_{10}$ при комнатной температуре находились в мартенситном состоянии, вид дифрактограмм которых указывал на наличие тетрагональной или более сложной многослойной решетки. В соответствии с расшифровкой рентгенограмм был определен тип кристаллической решетки сплава с 5 ат. % Ti. Он на фазовой диаграмме находится в пограничной области между фазой с двухслойной кристаллической решеткой (2M) и фазой с длиннопериодной десятислойной кристаллической решеткой (10M) фазами. В сплаве с 10 ат. % Ti образуется орторомбический 10M мартенсит с параметрами, близкими: $a = 0,44$ нм, $b = 0,27$ нм, $c = 2,11$ нм. РФСА анализ показал, что сплав $Ni_{50}Mn_{35}Ti_{15}$ при комнатной температуре находился в состоянии В2-аустенита с параметром решетки $a = 0,2976$ нм. В нем ТМП реализуется ниже комнатной температуры.

Таблица 2. Химические составы и средние электронные концентрации сплавов, критические температуры и значения гистерезиса мартенситных превращений сплавов системы $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$

$Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$		Температура МП, К				Величина гистерезиса Δ , К						
x, ат.%	e/a	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	ΔT
0	8,5	970	920	970	1020	50	0	50	100	50	50	50
5	8,35	820	780	830	880	40	10	50	100	60	50	54
10	8,20	510	435	460	530	75	-50	70	95	20	25	23
15	8,05	260	160	195	280	100	-65	85	120	20	35	29
25	7,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	7,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

По данным просвечивающей и растровой электронной микроскопии морфология характеризуется пакетами пластинчатых тонкодвойникованных кристаллов мартенсита. (рис. 4). Экстрарефлексы, расположенные эквидистантно на расстоянии $1/5$ между основными отражениями, свидетельствуют о многослойности их решетки по типу 10M. В более мелкодисперсных зернах (размером до 5 мкм) присутствовал, как правило, один пакет. В более крупных зернах соседние пакеты стыковались по межпакетным границам, которые в общем случае не являлись плоскими, хотя их разделяли когерентно сопряженные тетрагональные и орторомбические c -домены.

По результатам комплексных исследований электросопротивления (рис. 3) и РФСА была построена полная фазовая диаграмма ТМП, определяющая зависимость критических температур от химического состава и электронной концентрации сплавов данной системы (рис. 5).

Литые сплавы с концентрацией, от 20 до 30 ат. % Ti испытывают, по-видимому, диффузионные фазовые превращения. Об этом свидетельствуют изображения микроструктур сплавов, близких формуле $Ni_{50}Mn_{30}Ti_{20}$, $Ni_{50}Mn_{25}Ti_{25}$, $Ni_{50}Mn_{20}Ti_{30}$, полученные методом просвечивающей и растровой электронной микроскопии. На них представлены дендритоподобные структуры. О двухфазности образцов также свидетельствуют микроэлектрограммы от выбранного участка.

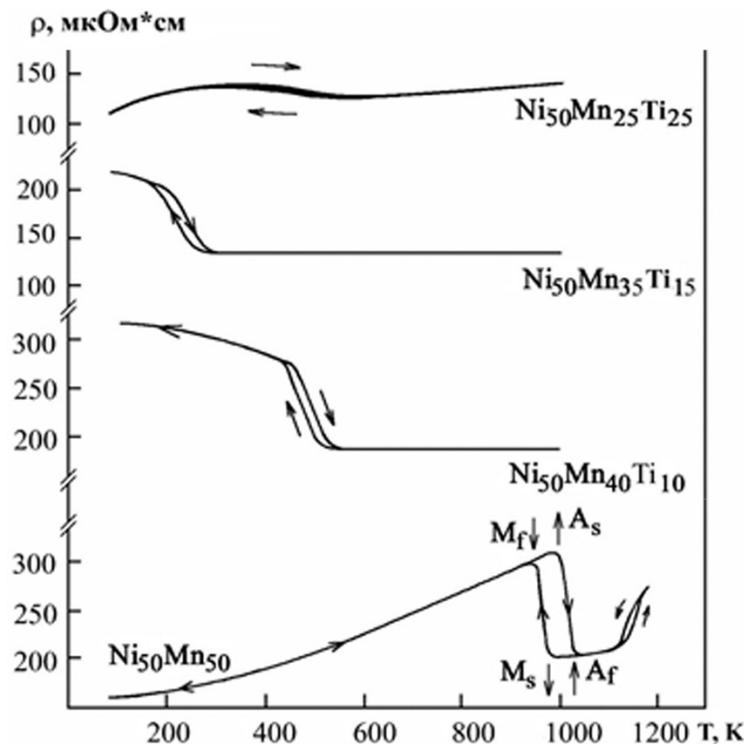


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ от химического состава сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 25, 30$ ат. %). Стрелками указано изменение температуры при измерениях

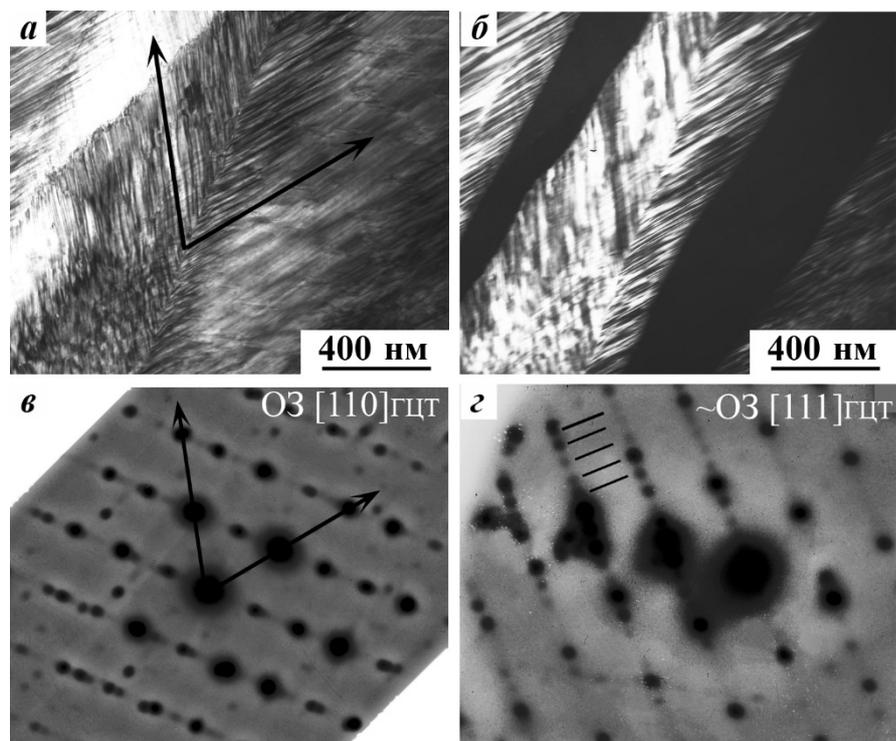


Рис. 4. Светлопольное (а) и темнопольное (б) электронномикроскопические изображения, полученные на просвет, мартенситной структуры 10М и микроэлектроннограммы (в, г) сплава $Ni_{50}Mn_{45}Ti_5$. Штрихами показаны экстрарефлексы на $1/5$ между основными отражениями

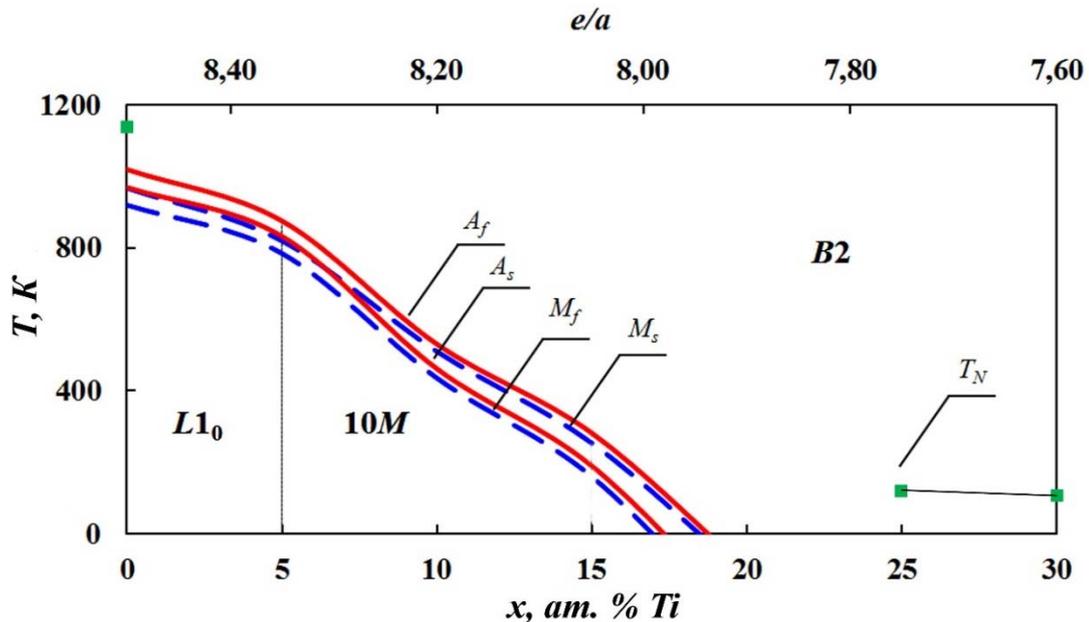


Рис. 5. Фазовая диаграмма мартенситных превращений квазибинарных сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ti}_x$ системы NiMn – NiTi. Дополнительно была использована информация о температуре T_N антиферромагнитного упорядочения^{1 2}

В пятой главе рассмотрено влияние легирования алюминием на ТМП, структуру и свойства сплавов системы Ni-Mn.

Выполненные нами измерения $\rho(T)$ (рис. 6) показали, что ТМП в сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ сопровождалось ростом $\rho(T)$. Наличие узкого температурного гистерезиса указывает на его высокообратимый термоупругий мартенситный механизм. Только сплавы с содержанием алюминия 25 – 30 ат. % не испытывали мартенситное превращение вплоть до температуры 100 К. Значения критических температур M_s , M_f , A_s , A_f и характеристик гистерезиса, определенные для данных сплавов, приведены в табл. 3.

По результатам комплексных исследований $\rho(T)$ и РФСА была построена полная фазовая диаграмма ТМП (рис. 7, табл. 3). Сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$ и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ после закалки имели 14М-решетку мартенсита, а их микроэлектронограммы содержали экстрарефлексы, расположенные эквидистантно на расстоянии $1/7$ между основными отражениями. На рис. 8 представлены типичные электронно-микроскопические изображения на просвет структуры 14М-мартенсита сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$, полученные в режимах светлого поля и соответствующая им микроэлектронограмма (в). Субструктура сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$ представлена пакетами тонких пластин мартенситной фазы (рис. 9, а). На рис. 9 представлена соответствующая изображениям структуры микроэлектронограмма (в), а также электронно-микроскопические изображения на просвет в режиме прямого атомного разрешения (г, д). Обратное Фурье-преобразование электронно-микроскопического изображения прямого атомного разрешения сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$ позволяет идентифицировать семислойную кристаллическую решетку. Белыми кружочками показана упаковка атомных слоев, соответствующая кристаллической решетке 14М.

¹ Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all-d-metal Heusler phases / Z.Y. Wei, E.K. Liu, J.H. Chen, Y. Li, G.D. Liu, H.Z. Luo, X.K. Xi, H.W. Zhang, W.H. Wang, G.H. Wu / Applied Physics Letters – 2015. – V. 107, Is. 2. – P. 022406-1 – 022406-5.

² Krasevec, V. The complex martensite in quenched NiMn alloy / V. Krasevec // Phys. stat. sol. (a) – 1975 – V. 30. – P. 241 – 250.

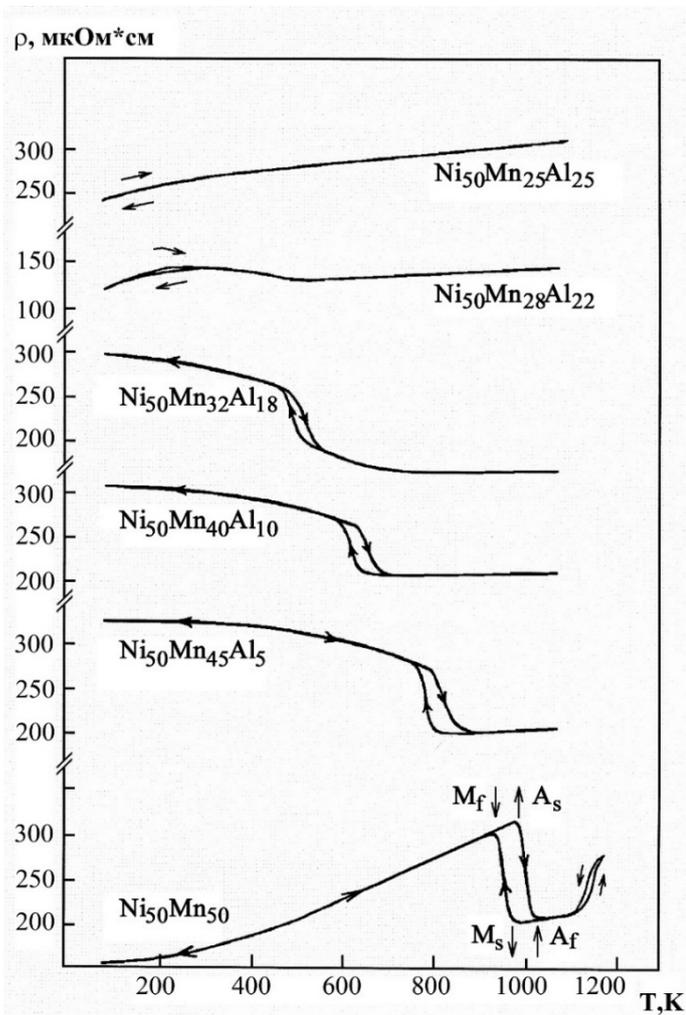


Рис. 6. Зависимость электросопротивления $\rho(T)$ от легирования алюминием сплавов системы $Ni_{50}Mn_{50-y}Al_y$ ($y = 0, 5, 10, 18, 22, 25$)

Таблица 3. – Химические составы и средние электронные концентрации сплавов, критические температуры и значения гистерезиса мартенситных превращений сплавов системы $Ni_{50}Mn_{50-y}Al_y$

$Ni_{50}Mn_{50-y}Al_y$		Температура МП, К						Величина гистерезиса Δ , К						
y , ат %	e/a	$T_{B2/L21}$	T_C	M_s	M_f	A_s	A_f	ΔM	ΔA	$A_s - M_s$	$A_f - M_f$	$A_f - M_s$	$A_s - M_f$	ΔT
0	8,50			970	920	970	1020	50	50	0	100	50	50	50
5	8,30			790	770	790	850	20	60	0	80	60	20	40
10	8,10			635	605	635	690	30	55	0	85	50	30	42,5
18	7,78	728		505	465	480	540	40	60	-25	75	35	15	25
20	7,70	739	311											
22	7,62	771	324	290	165	210	315	125	105	-80	150	25	45	35
25	7,50	775	365											
30	7,30	804	313											

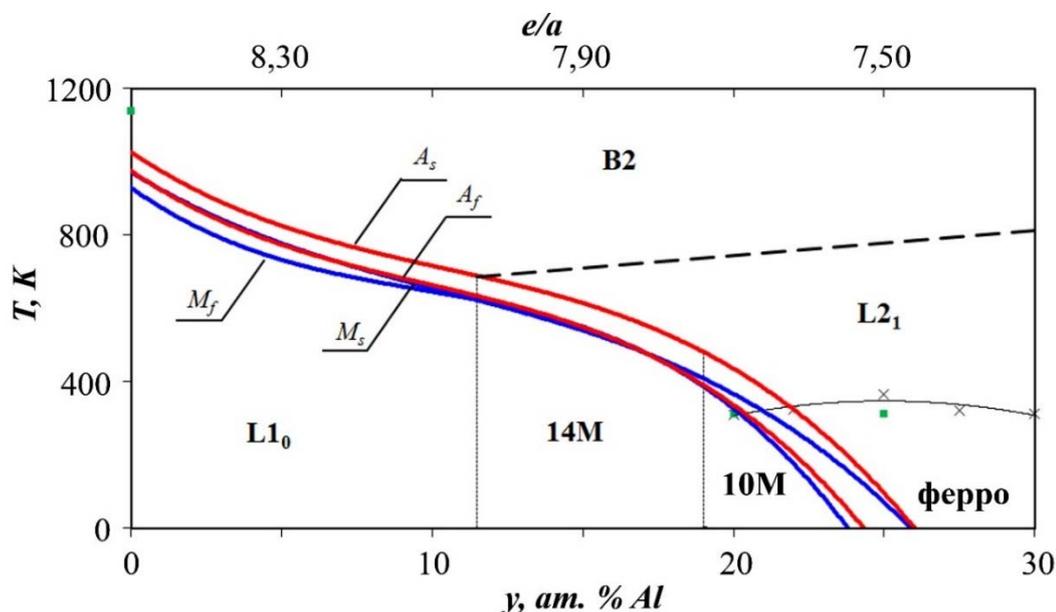


Рис. 7. Фазовая диаграмма ТМП сплавов $Ni_{50}Mn_{50-y}Al_y$ квазибинарной системы NiMn – NiAl. Дополнительно использованы данные о фазовом упорядочении $B2 \rightarrow L2_1$, температуре Кюри³ и температуре Нееля^{2, 4, 5, 6}

На микроэлектронограммах сплавов с 20 – 24 ат % алюминия наблюдались экстрарефлексы на $1/5$, индицируемые в базисе длиннопериодного 10М-мартенсита. Совместный следовой анализ микрофотографий и микродифракций позволил также 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 в каждом случае одной из 24 эквивалентных систем сдвига $\{011\} \langle 01\bar{1} \rangle_{B2}$. В сплаве $Ni_{50}Mn_{26}Al_{24}$ регистрировалась только атомноупорядоченная B2-фаза, а в сплаве $Ni_{50}Mn_{25}Al_{25}$ – смесь двух фаз ($B2 + L2_1$), где $L2_1$ – сверхструктура еще более высокого ранга, чем B2, о которой свидетельствовали дополнительные отражения типа – 111, 331 и т.д.

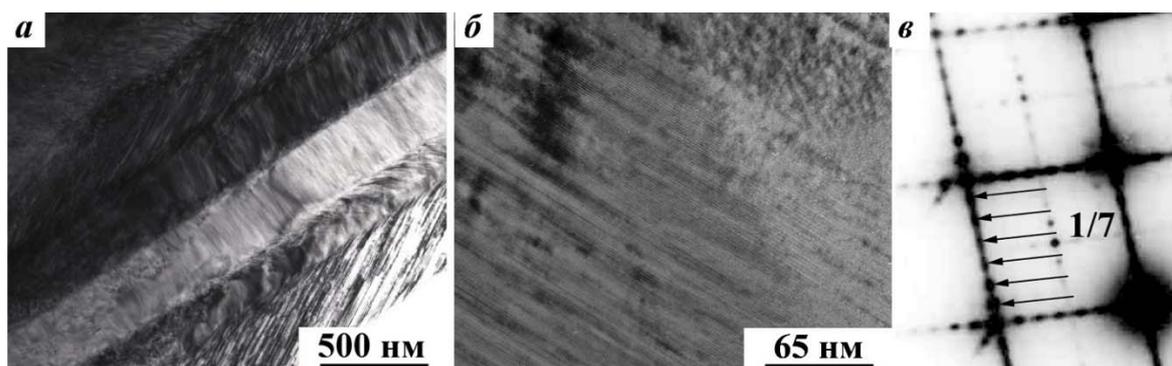


Рис. 8. Светлопольные электронномикроскопические изображения, полученные на просвет, структуры 14М – мартенсита в сплава $Ni_{50}Mn_{32}Al_{18}$ (а, б), типичная микроэлектронограмма сплава (в)

³ Ordering, martensitic and ferromagnetic transformations in Ni-Al-Mn Heusler shape memory alloys / R. Kainuma, F. Gejima, Y. Sutou, I. Ohnuma, K. Ishida // Materials transactions, JIM. – 2000. – V. 41, No.8. – P. 943 – 949.

⁴ Structures and phase transformations in the Mn-Ni system near equiatomic concentration / E. Kren, E. Nagy, I. Nagy, L. Pal, P. Szabo // J. Physics and Chemistry of Solids. – 1968. – V. 29. – P. 101– 108.

⁵ Kasper, J.S. The antiferromagnetic structure of NiMn // J.S. Kasper, J.S. Kouvel // J. Phys. Chem. Solids. – 1959– V. 11, – P. 231 – 238.

⁶ Magnetic Transformation of Ni_2AlMn Heusler-Type Shape Memory Alloys / M.F. Gejima, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida // Metallurgical and materials transactions A. – 1999 – V. 30A. – P. 2721 – 2723

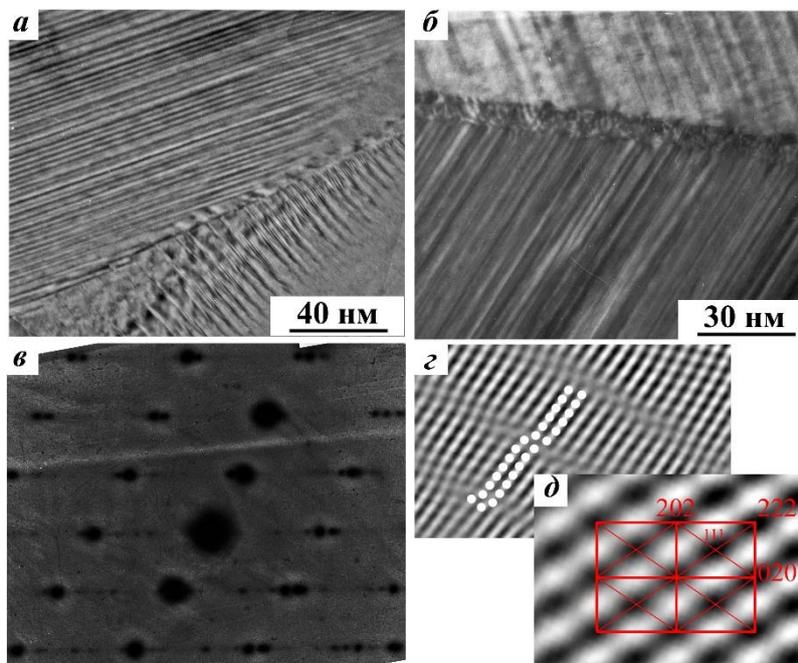


Рис. 9. Светлопольные электронномикроскопические изображения, полученные на просвет, структуры 14М –мартенсита в сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$ (а, б), типичная микроэлектронограмма (в) и прямое разрешение (г), на котором для большей наглядности атомные ряды условно обозначены белыми кружочками, схема расшифровки Фурье-преобразования изображения прямого атомного разрешения (д).

В шестой главе анализируется влияние легирования галлием на ТМП, структуру и свойства сплавов системы Ni-Mn.

Из анализа температурных зависимостей электросопротивления изученных сплавов следует, что при охлаждении мартенситное превращение ОЦК (B2) \rightarrow ГЦТ (L1₀) сопровождается его ростом. При нагреве $\rho(T)$ с характерными температурными гистерезисами изменяется в противоположную сторону. Иначе, противоположным образом ведут себя температурные гистерезисы магнитных свойств (рис. 10). Во-первых, резкое увеличение $\chi(T)$ при температуре T_c при охлаждении в интервале 370 – 385 К, полностью обратимое при нагреве, обусловлено пара-ферромагнитным фазовым переходом II рода в сплавах. Во-вторых, при дальнейшем охлаждении, когда реализуется мартенситное превращение, $\chi(T)$, напротив, уменьшается, а при нагреве, возвращается с температурным гистерезисом. Температуры ТМП сплавов, их химические составы и электронные концентрации указаны в табл. 4. Из анализа всех полученных и известных данных следует, что переход сопровождался узким температурным гистерезисом (менее 50 К) (см. табл. 5), что свидетельствует о термоупругом мартенситном характере мартенситного превращения. Значения критических температур M_s , M_f , A_s , A_f и различных характеристик гистерезиса, определенные для изученных сплавов, приведены в табл. 4, в которой также сведены данные работ^{4, 7, 8, 9, 10, 11}, включая результаты, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

⁷ Magnetic properties and phase diagram of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ ferromagnetic shape memory alloys / X. Xu, M. Nagasako, W. Ito, R.Y. Umetsu, T. Kanomata, R. Kainuma // Acta materialia. – 2013. – Vol. 61. – P. 6712 – 6723.

⁸ Мартенситные превращения и магнитоиндуцированные деформации в сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ / А.Г. Попов, Е.Б. Белозеров, В.В. Сагарадзе, Н.Л. Печенкина, И.Г. Кабанова, В.С. Гавико, В.И. Храбров // ФММ. – 2006. – Т. 102. – С. 152 – 161.

⁹ Çakır, A. Kinetic arrest and exchange bias in L1₀ Ni-Mn-Ga / A. Çakır, M. Acet, M. Farle // Phys. Status Solidi B. – 2014. – V. 251, No. 10. – P 2120 – 2125.

¹⁰ Optimization of smart Heusler alloys from first principles / P. Entel, M. Siewert, M. E. Gruner, A. Chakrabarti, S. R. Barman, V. V. Sokolovskiy, V. D. Buchelnikov // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 577. – P. S107 – S112.

¹¹ Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys / Ch. Jiang, Y. Muhammad, L. Deng, W. Wu, H. Xu // Acta Materialia. – 2004. – V. 52 – P. 2779 – 2785.

Детальное рассмотрение термоциклических гистерезисных явлений в межкритическом интервале температур мартенситного превращения позволяет сделать и вполне определенные практические выводы о термоупругом механизме и его особенностях в изучаемых сплавах.

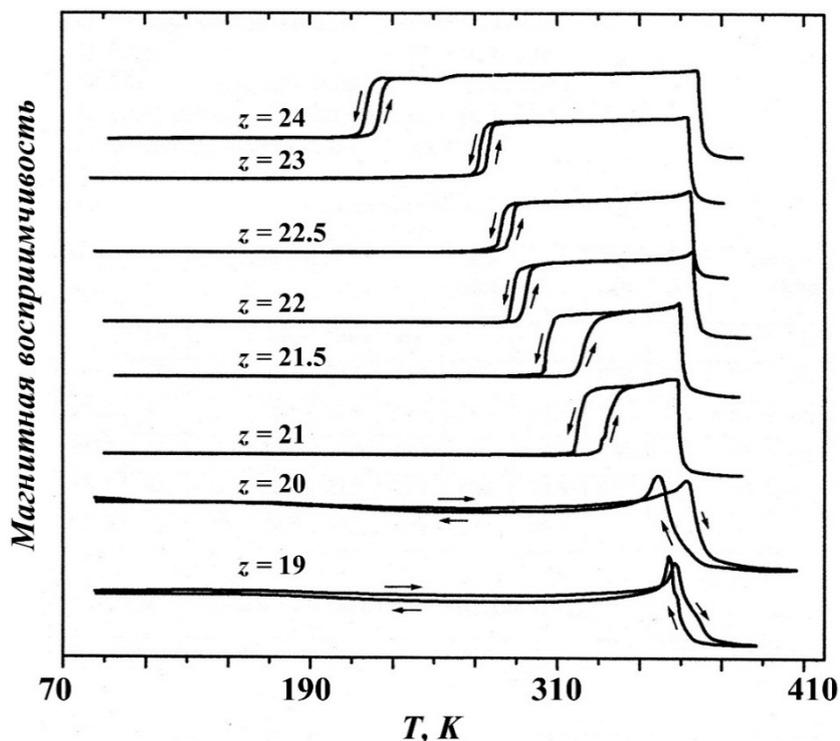


Рис. 10. Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости сплавов $Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$ от состава

По результатам выполненных измерений с учетом литературных данных была впервые построена обобщенная полная фазовая диаграмма магнитных переходов и ТМП превращений для изучаемой квазибинарной системы (рис. 11). Методом РФСА был установлен фазовый состав сплавов. При построении полной фазовой диаграммы дополнительно были учтены критические точки мартенситных превращений низколегированных сплавов и температура упорядочения $B2/L2_1$, измеренные методом ДСК в работе¹², и концентрационные границы существования мартенситных фаз в ряде сплавов – по результатам работ⁹⁻¹¹. По данным фазовой диаграммы видно, что тетрагональный мартенсит формируется при превращении аустенита с упорядоченной $B2$ -сверхрешеткой, а многослойные кристаллические решетки $14M$ и $10M$ – при переходе из аустенита со сверхрешеткой $L2_1$.

Их структура представлена пакетами пластинчатых тонко двойникованных кристаллов. Экстрарефлексы, расположенные эквидистантно на расстоянии $1/7$ и $1/5$ между основными отражениями, свидетельствуют о многослойности решетки. На рис. 12 приведены электронномикроскопические изображения аустенитной фазы и первых кристаллов мартенсита в сплаве $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ и микроэлектронограммы, полученные на просвет при охлаждении *in situ*. В согласии с измерениями методом магнитной восприимчивости критические температуры мартенситных превращений (точки M_s) сплавов $Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$, где $z \geq 23$ ат. %, определяются ниже комнатной температуры (табл. 4). Кроме того, твидовый контраст и диффузное рассеяние электронов демонстрируют

¹² Magnetic properties and phase diagram of $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ferromagnetic shape memory alloys / X. Xu, M. Nagasako, W. Ito, R.Y. Umetsu, T. Kanomata, R. Kainuma // Acta materialia. – 2013. – Vol. 61. – P. 6712 – 6723.

яркие предмартенситные эффекты размягчения кристаллической решетки аустенита сплавов.

Таблица 4. Химические составы, средние электронные концентрации и критические температуры фазовых превращений в сплавах системы $Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$

$Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$		Температуры МП, К						
z, ат. %	e/a	T_N	T_C	$T_{B2/L21}$	M_s	M_f	A_s	A_f
0	8,50	1070			970	920	970	1020
2	8,42				905	880	920	955
4	8,34				860	830	860	895
6	8,26				805	785	830	845
8	8,18				755			790
9,5	8,12	385	100					
10	8,10	350			695			720
10,5	8,08	310						
11	8,06	285						
14	7,94		160	800	545	525	540	555
15	7,90		200					
16	7,86			885	455	450	460	470
17	7,82		325					
18	7,78		320	960	380	375	375	390
19	7,74		350					
20	7,70		360					
21	7,66		365	1035	325	320	335	340
22	7,62		365		295	290	295	300
23	7,58		365	1060	275	275	275	280
24	7,54		360		225	215	225	230
25	7,50		360	1060	130	120	135	145

Таблица 5. Химические составы, средние электронные концентрации и температурные гистерезисы мартенситных превращений в сплавах системы $Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$

$Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$		Величина гистерезиса Δ , К						
z, ат. %	e/a	M_s-M_f	A_s-M_s	A_f-A_s	A_f-M_f	A_f-M_s	A_s-M_f	ΔT
2	8,42	25	15	35	75	50	40	50
4	8,34	30	0	35	65	35	30	45
6	8,26	20	25	15	60	40	45	32,5
14	7,94	20	-5	15	30	10	15	42,5
16	7,86	75	5	10	20	15	10	12,5
18	7,78	5	-5	15	15	10	0	12,5
21	7,66	5	10	5	20	15	15	5
22	7,62	5	0	5	10	5	5	15
23	7,58	0	0	5	5	5	0	5
24	7,54	10	0	5	15	5	10	2,5
25	7,50	10	5	10	25	15	15	7,5

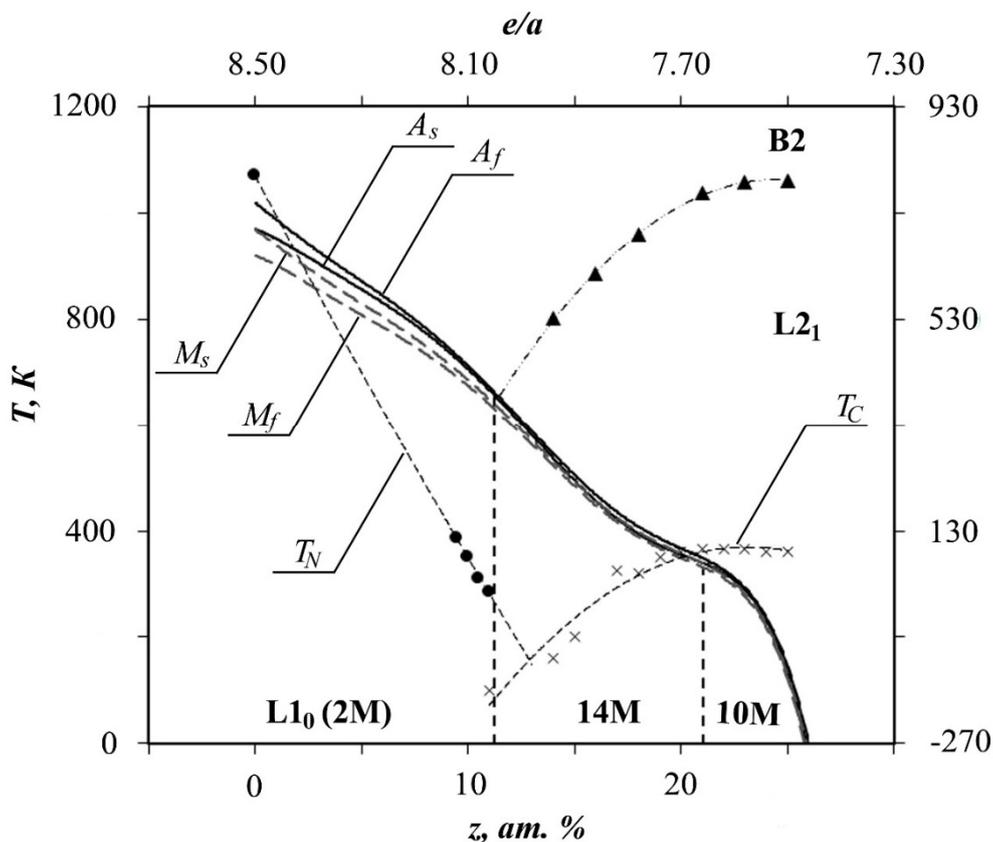


Рис. 11. Обобщенная полная фазовая диаграмма мартенситных и магнитных превращений в квазибинарных сплавах системы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-z}\text{Ga}_z$. Дополнительно использованы опубликованные данные о температурах мартенситных превращений в работах⁹⁻¹², атомного упорядочения $T_{B2/L21}$ и температуре Кюри T_C , температуре Нееля T_N в работе¹³

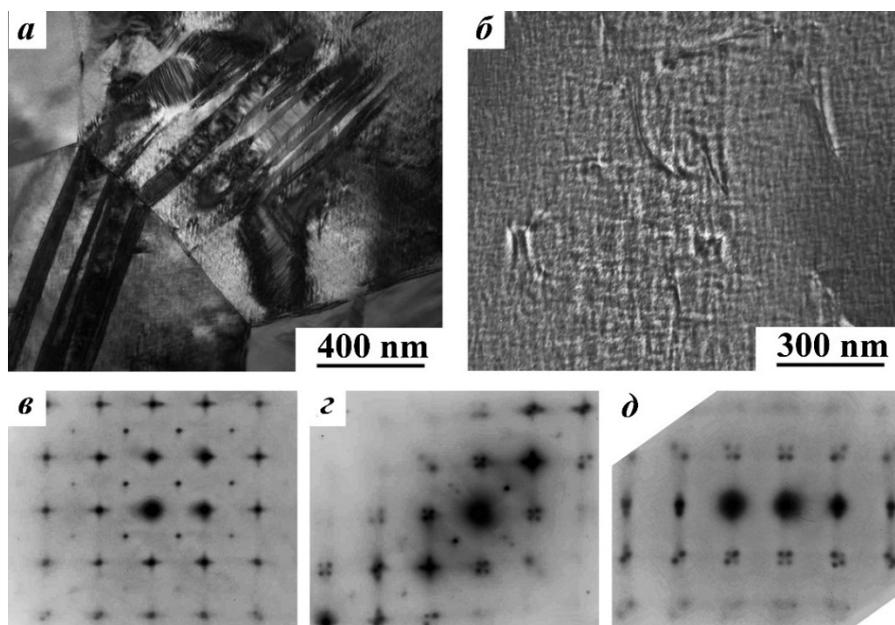


Рис. 12. Электронномикроскопические изображения, полученные на просвет, микроструктуры отдельных кристаллов мартенсита и твидового контраста L_{21} -аустенита (а, б) и электронограммы с диффузными тяжами и сателлитами типа «1/6» от различных участков (в, г, д) сплава

В седьмой главе с целью анализа возможности применения правил Юм-Розери для предсказания условий формирования твердых растворов в исследуемых сплавах обсуждаются приведенные в табл. 6 характерные размерно-кристаллогеометрические и электронные параметры легирующих компонентов, образующих бинарные и тройные атомноупорядоченные сплавы системы Ni-Mn. Проведенное рассмотрение показало

отсутствие универсального фактора и определенные трудности в их применении для предсказания формирования твердых растворов в исследуемых сверхструктурах. Вместе с тем, можно заключить, что, по-видимому, размерно-геометрический фактор (близость атомных радиусов и наличие плотноупакованных упаковок ГЦК, ГПУ, ОЦК) является основным и отчасти качественно контролирует возможность проявления «твердого раствора» в марганцевой подрешетке В2- (и L2₁-) сверхструктуры, легируемой атомами Ti, Al, Ga. Это подтверждается проведенными экспериментальными исследованиями.

Таблица 6. Атомный радиус, тип кристаллической структуры, концентрация валентных электронов (КВЭ), электроотрицательность Ni, Mn, Ti, Al, Ga.

Элемент	Ni	Mn	Ti	Al	Ga
Атомный радиус, нм	0,124	0,127	0,147	0,143	0,141
Тип кристаллической структуры	ГЦК	ОЦК, ГЦК, сложная кубическая	ОЦК, ГПУ	ГЦК	Орторомбическая
КВЭ	10	7	4	3	3
Электроотрицательность по Полингу	1,91	1,55	1,61	1,54	1,81

В следующем разделе данной главы исследуются предпереходные явления, происходящие в преддверии мартенситных превращений (как перед прямым, так и перед обратным переходами) и заключающиеся в непрерывных и обратимых изменениях ряда физических свойств, устойчивости и тонкой структуры исходной аустенитной или мартенситной фаз. На рис. 12, 13 представлены типичные электроннодифракционные картины изученных сплавов, отвечающие разным сечениям обратной решетки. Видно, что области диффузного рассеяния наиболее интенсивны вблизи рефлексов. Как известно, предпереходное состояние характеризуется относительным нарастанием амплитуды аномальных по температурной зависимости динамических и квазистатических смещений атомов, существенно отличающихся от тепловых атомных колебаний в обычных, не испытывающих мартенситного превращения металлических сплавах. Данные конфигурационные или топологические статические смещения, которые формируют особые локализованные структурные состояния, являющиеся физическим аналогом докритических внутрифазовых зародышей, могут возникать и в окрестностях структурных дефектов как области локальной неустойчивости, где создается некий критический уровень смещений атомов (вблизи дислокаций, границ включений других фаз, на концентрационных неоднородностях). Также возможна эволюция конфигурации дефектов, поле атомных смещений которых имеет компоненты, совпадающие с геометрией кристаллоструктурной деформации собственно в мартенситной фазе. В этом случае промежуточные состояния могут возникать в результате неустойчивости уже системы дефектов по какому-либо параметру, характеризующему их внутреннюю структуру (степень порядка в системе, конфигурация и ширина дефекта и т.д.).

Поля упругих искажений, закономерно прогрессирующие в предпереходном состоянии кристаллической решетки, вызывают наряду с изменением брегговской дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов появление неупругого диффузного рассеяния на картинах дифракции в виде протяженных диффузных эффектов различной геометрии и так называемого твидового контраста на электронномикроскопических изображениях, полученных на просвет (см. рис. 12, 13).

Таким образом, электронно-микроскопически доказано, что в предмартенситном состоянии аустенит исследованных сплавов может быть описан ближним порядком атомных смещений по типу будущей мартенситной фазы в основном посредством

коррелированных и сдвиговых смещений по системе $\{101\}\langle 101 \rangle$ ОЦК с образованием нанолокализованных сдвиговых структур по типу «ушестерения». Об этом свидетельствует наличие острых тяжей и сателлитов типа «1/6» вдоль соответствующего направления $\langle 110 \rangle^*$ обратной решетки, отвечающего действующей системе сдвига $\{110\}\langle \bar{1} 0 \rangle$. Поскольку диффузные сателлиты типа $1/6 \langle 110 \rangle^*$ близки как $1/7$, так и $1/5 \langle 110 \rangle^*$, их естественно соотнести как с 14М, так и с 10М-мартенситными фазами, соответственно.

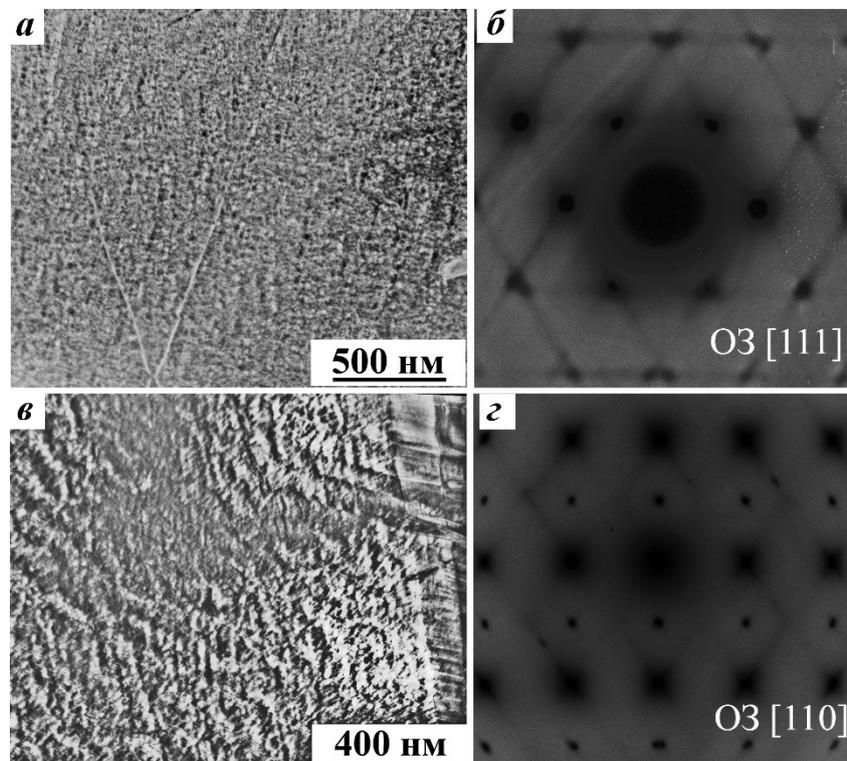


Рис. 13. Изображение твидового контраста микроструктуры сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ti}_{25}$ (а) и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Al}_{24}$ (в) и соответствующие микроэлектронogramмы (б, г)

Исходя из дифракционных и микроструктурных данных и установленных размерно-ориентационных кристаллогеометрических соотношений между решетками аустенита и мартенсита, рассмотрены кристаллоструктурные механизмы перестройки кристаллической решетки в процессе ТМП в данных сплавах.

В сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ мартенсит имеет $L1_0$ -ГЦТ – решетку, ее также можно описывать и в базисе ОЦТ. В работе предложен кристалло-структурный механизм ТМП $B2$ -ОЦК \rightarrow $L1_0$ -ГЦТ путем однородного сдвига атомов в направлении, параллельном $\langle 01\bar{1} \rangle$ по плоскости $\{011\}$ в базисе ОЦТ (или $\langle 11\bar{2} \rangle$ по плоскости $\{111\}$ в базисе ГЦТ) (рис. 14). По этой же системе сдвига происходит и двойникование. Угол β между осями a_{B2} и c_{3R} , показанный на рис. 14, определенный экспериментально, при температуре начала ТМП равен $6,78^\circ$, а при комнатной его значение приближается к 8° . На основании анализа микроэлектронogramм впервые экспериментально установлены для сплавов системы Ni-Mn в отличие от принятых для них о.с. Бейна следующие о.с. между решетками $B2$ -аустенита и $L1_0$ -мартенсита:

$$(011)_{B2} \parallel (111)_{3R/2M}; [0\bar{1}1]_{B2} \parallel \langle \bar{2}11 \rangle_{3R/2M}.$$

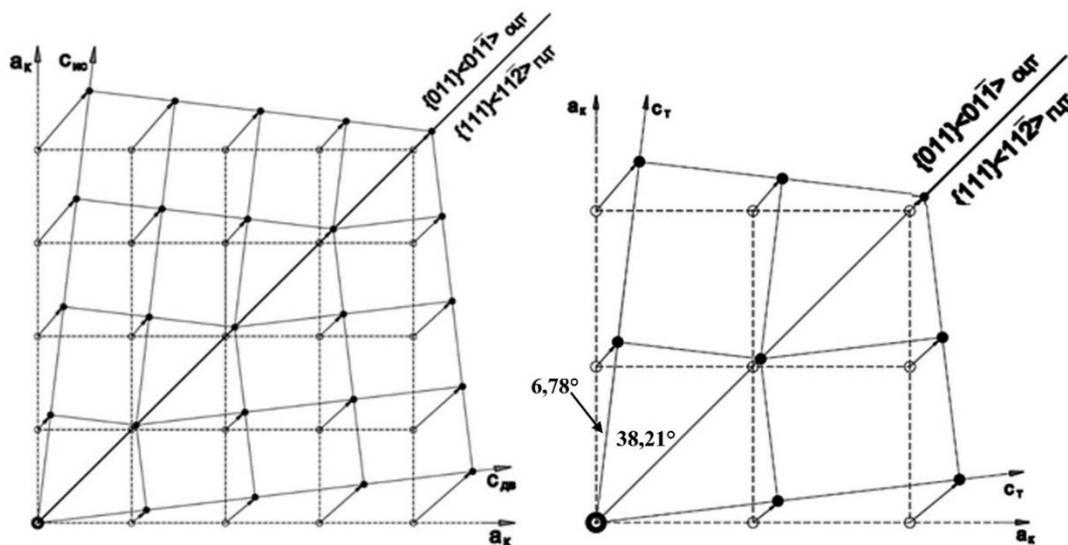


Рис.14. Схема сдвигов, приводящих к образованию двойникового тетрагонального мартенсита (○ – положение атомов в В2-фазе; ● – положение атомов в решетке мартенсита сплава Ni₅₀Mn₅₀)

Как следует из анализа дифракции обратнорассеянных электронов, в пакетах толщина кристаллитов составляет порядка 0,5 мкм и угол кристаллографической разориентировки между ними близок $94 \pm 2^\circ$ ($86 \pm 2^\circ$), как и по данным микродифракции электронов в просвечивающем электронном микроскопе.

В работе был рассчитан теоретический (или кристаллографический) ресурс обратимой деформации (ТРОД) сплавов с эффектами памяти формы, который определяется максимальной деформацией кристаллической решетки при ТМП в тетрагональный L1₀-, орторомбический 10M- и орторомбический слабо моноклинно-искаженный 14M-мартенсит. Результаты расчетов приведены в табл. 7.

Таблица 7. Теоретический ресурс обратимой деформации в зависимости от состава.

Направление	100	010	001	сумма	
0	-8,18	-8,18	16,63	0,27	
% Al	10	2,90	-8,64	1,32	-4,42
	18	4,34	-7,51	2,22	-0,95
	20	6,90	-7,19	4,00	3,71
	22	6,72	-7,39	3,79	3,12
% Ti	5	4,23	-9,56	0,02	-5,31
	10	5,56	-8,47	0,33	-2,58

Основные результаты и выводы

Таким образом, в результате выполнения диссертационной работы были решены поставленные цель и задачи. Проведение комплексных систематических исследований структурных и морфологических особенностей, фазового состава, закономерностей структурных и фазовых превращений и формирования свойств в бинарных сплавах на основе никелида марганца и его тройных квазибинарных сплавах, легированных титаном, алюминием и галлием, позволило получить ряд новых научных результатов и сформулировать выводы и практические рекомендации.

1. Установлено, что исследованные в работе сплавы Ni₅₀Mn₅₀ и Ni₄₉Mn₅₁ при температуре 1100 К являются однофазными и в аустенитном состоянии имеют атомноупорядоченную решетку по типу В2 с параметром решетки a_{B2} , близким 0,2988 нм. При комнатной температуре они находятся в состоянии тетрагонального мартенсита L1₀ с

параметрами, близкими $a_{L10} = 0,3740$ нм, $c_{L10} = 0,3520$, $c/a=0,94$. Определена их температурная зависимость.

2. Определено, что высокообратимое мартенситное превращение $B2 \leftrightarrow L1_0$ происходит в сплаве $Ni_{50}Mn_{50}$ при температурах $M_s = 980$ К, $M_f = 920$ К, $A_s = 970$ К, $A_f = 1020$ К, а в сплаве $Ni_{49}Mn_{51}$ при температурах $M_s = 940$ К, $M_f = 930$ К, $A_s = 990$ К, $A_f = 1000$ К. Превращение при охлаждении происходит с уменьшением удельного объема (близким при M_s минус 0,75 %, а при M_f минус 1,7 %), который при нагреве в процессе обратного превращения полностью восстанавливается. Критические температуры прямых и обратных мартенситных превращений получены двумя независимыми измерениями: электросопротивления и дилатометрии.

3. Показано, что в трехкомпонентных сплавах систем Ni-Mn-Me (Me = Ti, Al, Ga) квазибинарных разрезов NiMn – NiTi, NiMn – NiAl, NiMn – NiGa в аустените, следуя принципу целевого легирования соответствующих подрешеток сверхструктуры интерметаллических соединений и атомноупорядоченных сплавов, имеет место особый вид атомноупорядоченной по типу B2 – сверхструктуры, а в сплавах, легированных Al и Ga, при электронной концентрации $e/a \leq 8,04$ B2-сверхструктура переходит в сверхструктуру L2₁. В обоих случаях одна из подрешеток полностью заполнена атомами Ni, а в другая – статистически или упорядочена Mn и третьим компонентом, соответственно.

4. Впервые определены и построены полные фазовые диаграммы мартенситных превращений в тройных сплавах квазибинарных разрезов NiMn – NiTi, NiMn-NiAl, NiMn – NiGa. Измерены критические температуры термоупругих мартенситных переходов в широком диапазоне составов. Определены типы кристаллических решеток мартенситных фаз - L1₀, 10M, 14M.

5. Установлено, что мартенсит всех сплавов имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких пластинчатых и внутренне двойникованных кристаллов с плоскими границами габитусов $\{111\}_{L10} \parallel \{101\}_{B2}$. Сделан вывод, что системы двойникового сдвига мартенсита $\{111\} \langle 11\bar{2} \rangle_{ГЦТ}$ (или $\{101\} \langle 10\bar{1} \rangle_{ОЦТ}$) близки к мягкой моде $\{101\} \langle 10\bar{1} \rangle_{B2}$ B2-аустенита и, что мартенситное превращение в изучаемых сплавах носит высокообратимый термоупругий характер.

6. Электронно-микроскопически обнаружено, что в предмартенситном состоянии аустенит исследованных сплавов может быть описан ближним порядком атомных смещений по типу будущей мартенситной фазы в основном посредством коррелированных и сдвиговых смещений по системе $\{101\} \langle 101 \rangle_{ОЦК}$ с образованием нанолокализованных сдвиговых структур.

7. Впервые предложен кристаллоструктурный механизм ТМП $B2 \leftrightarrow L1_0$ (2M) для сплавов Ni-Mn путем однородного сдвига атомов кристаллической решетки в направлении, параллельном $\langle 01\bar{1} \rangle$, по плоскости $\{011\}$, описываемыми в базисе ОЦТ, (или $\langle 11\bar{2} \rangle$ по плоскости $\{111\}$, описываемыми в базисе ГЦТ-L1₀) и установлены, в отличие, от принятых для них ориентационных соотношений Бейна, соотношения: $(011)_{B2} \parallel (111)_{3R/2M}$; $[0\bar{1}1]_{B2} \parallel \langle \bar{2}11 \rangle_{3R/2M}$.

8. Тройные квазибинарные сплавы $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ с содержанием Ti(x) более 15 ат. % при кристаллизации испытывают распад с выделением избыточных тройных длиннопериодных упорядоченных фаз, обогащенных никелем на концентрацию от 53 до 59 ат. %. В сплавах, легированных алюминием и галлием, во всем интервале исследуемых квазибинарных составов их распад не обнаружен.

9. Поскольку температуры магнито- ($Me = Al, Ga$) и термоуправляемых ($Me = Ti, Al, Ga$) мартенситных превращений в изученных сплавах изменяются в очень широком диапазоне, им можно найти применение в самых различных сферах техники, подбирая химический состав в зависимости от определенного интервала температур и реализуемых эффектов обратимой деформации превращения.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК

1. Особенности мартенситного превращения и тонкая структура интерметаллического соединения $Ni_{50}Mn_{50}$ / В.Г. Пушин, Е.С. Белослудцева, В.А. Казанцев, Н.И. Коуров // *Материаловедение*. – 2012. – №11. – С. 3 – 10.
2. Высокотемпературный эффект памяти формы и термоупругое мартенситное превращение $B2-L1_0$ в интерметаллическом соединении $NiMn$ / В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, Е.Б. Марченкова, Е.С. Белослудцева, В.А. Казанцев, Н.И. Коуров // *ЖТФ*. – 2013. – Т. 83, № 6. – С.104 – 113.
3. 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. Уксусников // *ЖТФ*. – 2015. – Т. 85. № 7. – С. 55 – 59.
4. Влияние легирования титаном на структуру, фазовый состав и термоупругие мартенситные превращения в тройных сплавах $Ni-Mn-Ti$ / Е.С. Белослудцева, Н.Н. Куранова, Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников // *ЖТФ*. – 2015. – Т. 85. – Р. 71– 76.
5. Магнитные и структурные фазовые переходы и степень тетрагональности термоупругого мартенсита в квазибинарных сплавах Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ // В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.Н. Куранова, Е.С. Белослудцева // *ФТТ*, 2015, Т. 57, вып. 1 – С. 43 – 46
6. Термоупругие мартенситные превращения в тройных сплавах $Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$ / Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б., Попов А.Г., Пушин В.Г. // *Письма в ЖТФ*. – 2016. – Т. 42, №. 2. – С. 37 – 43.
7. Влияние легирования галлием на структуру, фазовый состав и термоупругие мартенситные превращения в тройных сплавах $Ni-Mn-Ga$ / Е.С. Белослудцева, Н.Н. Куранова, Е.Б. Марченкова, А.Г. Попов, В.Г. Пушин. // *ЖТФ*. – 2016. – Т. 86, № 4 – С. 69 – 75.
8. Анализ кристаллографических закономерностей формирования структуры мартенситного пакета интерметаллидного соединения $NiMn$ / Ю.В. Хлебникова, Л.Ю. Егорова, Д.П. Родионов, Е.С. Белослудцева, В.А. Казанцев // *ЖТФ* – 2016. – Т. 86., № 6 – С. 89 – 99.

Другие публикации автора:

Глава в монографии:

1. Thermoelastic Martensitic Transitions and Shape Memory Effects: Classification, Crystal and Structural Mechanisms of Transformations, Properties, Production and Application of Promising Alloys / Vladimir G. Pushin, Natalia N. Kuranova, Elena B. Marchenkova, Elena S. Belosludtseva, Nikolai I. Kourov, Tatyana E. Kuntsevich, Artem V. Pushin, Alexey N. Uksusnikov; Eds. by N.N. Resnina, V.V. Rubanic // *Shape memory alloys: properties, technologies, opportunities.*- Switzerland, Trans. Tech. Publication. – 2015. – P. 174 - 206

Статья в журнале, не входящем в перечень ВАК

1. Микроструктура термоупругого мартенсита и диаграмма мартенситных превращений в сплавах $Ni-Mn-Ti$ / Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б., Стукалов В.Ю., Уксусников А.Н. // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2016. – Т. 12(8). – С. 1397 – 1402.

Материалы и тезисы конференций:

Опубликовано 24 доклада по результатам работ 21 конференций и симпозиумов всероссийского и международного формата.