

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

БЕЛОСЛУДЦЕВА ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА
МИКРОСТРУКТУРА, ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И
СВОЙСТВА В2 СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni-Mn

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физ.-мат. наук, профессор
Пушин Владимир Григорьевич

Екатеринбург — 2017

Введение.....	4
1 Литературный обзор.....	11
1.1 Общие представления о мартенситных превращениях.....	11
1.2 Термоупругое мартенситное превращение.....	23
1.3 Эффекты памяти формы и механические свойства сплавов.....	26
1.4 Предмартенситные явления.....	30
1.5 Влияние легирования на термоупругие мартенситные превращения в тройных сплавах на основе системы В2 – Ni-Mn.....	35
1.6 Постановка задачи.....	50
2 Материалы и методы экспериментальных исследований.....	52
2.1 Исследуемые материалы.....	52
2.2 Методики экспериментального исследования.....	53
3 Кристаллоструктурные особенности мартенситного превращения в двойных сплавах Ni ₅₀ Mn ₅₀ и Ni ₄₉ Mn ₅₁	61
3.1 Измерение физических свойств и определение критических температур мартенситного превращения.....	61
3.2 Исследование структуры и фазового состава сплавов Ni ₅₀ Mn ₅₀ и Ni ₅₁ Mn ₄₉	63
3.3 Микроструктура сплавов в мартенситном состоянии.....	67
Выводы по главе 3.....	76
4 Влияние легирования титаном на структуру и особенности мартенситных превращений в тройных сплавах квазибинарного разреза NiMn – NiTi.....	77
4.1 Резистометрия сплавов.....	77
4.2 Исследование фазового состава и твердости сплавов Ni ₅₀ Mn _{50-x} Ti _x	80
4.3 Микроструктура сплавов Ni ₅₀ Mn _{50-x} Ti ₅₀	84
Выводы по главе 4.....	94
5. Влияние легирования алюминием на структуру и особенности мартенситных превращений в тройных сплавах квазибинарного разреза NiMn – NiAl.....	95
5.1 Резистометрия сплавов.....	95
5.2 Рентгеноструктурный фазовый анализ сплавов.....	98
5.3 Микроструктура сплавов.....	102
Выводы по главе 5.....	113
6. Влияние легирования галлием на структуру и особенности мартенситных превращений в сплавах квазибинарного разреза NiMn – NiGa.....	114

6.1 Измерение критических температур мартенситного превращения.....	114
6.2 Рентгеноструктурный фазовый анализ сплавов.....	118
6.3 Микроструктура сплавов.....	121
Выводы по главе 6.....	126
7 Кристаллоструктурные особенности ТМП в изученных квазибинарных сплавах на основе Ni-Mn.....	127
7.1 Кристаллохимические особенности формирования атомноупорядоченных фаз в сплавах систем NiMn – NiTi, NiMn – NiAl, NiMn – NiGa.....	127
7.2 Предпереходные явления в квазибинарных B2-сплавах систем NiMn-NiTi, NiMn-NiAl, NiMn-NiGa.....	129
7.3 Кристаллоструктурный анализ механизма термоупругих мартенситных превращений в сплавах типа NiMnMe (Me = Ti, Al, Ga).....	143
Выводы по главе 7.....	153
Заключение.....	154
Список сокращений.....	156
Литература.....	157

Введение

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 (примерно 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 иерархии тонких пластинчатых и внутренне двойникованных кристаллов с плоскими границами габитусов $\{111\}_{L1_0} // \{101\}_{B2}$. 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 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.
5. Впервые показано, 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 обнаружен.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Установленные в работе концентрационные и температурные зависимости фазовых переходов 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.

В настоящей 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 просвечивающей и растровой электронной микроскопии, в том числе ориентационной растровой микроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

- 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;
- 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;
- мартенситные превращения имеют высокообратимый термоупругий характер и происходят с уменьшением удельного объема при охлаждении;
- морфология мартенсита во всех сплавах представлена иерархией пакетов тонких пластинчатых и внутренне двойникованных кристаллов с плоскими границами габитусов, близкими $\{101\}$ B2.

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 автором 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 к. ф.-м. н., с. н. с. В.А. Казанцевым в лаборатории нейтронных исследований ИФМ УрО РАН. Изучение температурных зависимостей электросопротивления сплавов проводились совместно с д. ф.-м. н., г. н. с. Н.И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Измерения магнитной восприимчивости проводились совместно с к. ф.-м. н., в. н. с., руководителем отдела магнитных измерений А.В. Королевым в ЦКП ИФМ УрО РАН и к. ф.-м. н., в. н. с. А.Г. Поповым в лаборатории ферромагнитных сплавов ИФМ УрО РАН. Результаты исследований неоднократно докладывались Е.С. Белослудцевой на всероссийских и международных конференциях.

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 с 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.

Соответствие диссертации паспорту 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.

Объем и структура 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.

Апробация работы.

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 металлургов – молодых ученых (Екатеринбург, 2011).
5. XX Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2012).
6. Физикохимия и технология неорганических материалов (Москва, 2012).
7. XIII Международная научно-техническая Уральская школ-семинар металлургов – 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 металлургов-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 металлургов – 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 УрО РАН им. В.Д. Садовского 2013 г.

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 24 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Работа выполнена по теме государственного задания (шифр «Структура») и в рамках следующих программ и грантов

РФФИ №11-02-00021, 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.

Краткое 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. Описаны различные методы, необходимые для исследования мартенситных превращений, структуры и свойств сплавов.

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.

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

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

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

В **седьмой главе** обсуждается возможность применения правил Юм-Розери для предсказания условий формирования твердых растворов в исследуемых сплавах; исследуются предпереходные явления, происходящие в преддверии мартенситных превращений (как перед прямым, так и перед обратным переходами); определены ориентационные соотношения для исследуемых сплавов, в работе был рассчитан теоретический (или кристаллографический) ресурс обратимой деформации (ТРОД) сплавов с эффектами памяти формы

1 Литературный обзор

Как известно, в последние десятилетия благодаря постоянно нарастающим потребностям бурно развивающийся мировой экономики в самых разных металлических материалах постоянно разрабатывались новые технологии их получения, появлялись новые и совершенствовались уже созданные стали и сплавы. К числу приоритетных и инновационно привлекательных направлений физики конденсированных состояний и смежных наук о материалах относится разработка новых перспективных функциональных и конструкционных материалов с мартенситными превращениями для использования в разных сферах жизнедеятельности человека, науке, технике, медицине [1 – 27]. Благодаря происходящим в них термоупругим мартенситным превращениям (ТМП) и обусловленными ими необычным эффектами памяти формы (ЭПФ) (термо-, механо-, баро- и магнитоуправляемыми), такие материалы уже находят уникальное применение в различных отраслях экономики и, в том числе, в медицине [23 – 27].

Вместе с тем, до сих пор широкое практическое применение имеют только бинарные сплавы никелида титана с ЭПФ, которые отличаются комплексом важных физико-химических и механических характеристик: прочностью, пластичностью, эффектами памяти формы и сверхупругости при их высокой надежности и долговечности (термо- и механоциклической, термической и механической), свариваемостью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью и биосовместимостью. Однако, даже они не всегда могут обеспечить требуемые практикой физико-механические параметры. В последние годы в научных работах по сплавам с ЭПФ формируются научные направления по получению объемных сплавов на основе интерметаллидов цветных металлов, использующие методы прецизионного комплексного легирования, их термических и термомеханических обработок. Это может обеспечить создание различных структурно-фазовых состояний и фазовых превращений и, как следствие, эффективно влиять на их структурно-чувствительные свойства.

1.1 Общие представления о мартенситных превращениях

Мартенситные превращения – это структурные фазовые бездиффузионные превращения, обеспечивающие особые свойства многих сталей и сплавов [1 – 27]. Так, к ним относятся $\gamma \leftrightarrow \alpha$ и $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ превращения в сталях и сплавах на основе железа, формирующие высокопрочное состояние, необходимое для их применения в качестве конструкционных материалов [1 – 4]. Широко распространены мартенситные превращения в сплавах и интерметаллидах на основе цветных металлов [5 – 12].

Мартенситное превращение (МП) осуществляется посредством упорядоченного бездиффузионного кооперативного механизма фазового перехода. А следовательно, одной из главных особенностей данного превращения является согласованный характер смещений атомов, при котором сохраняется их соседство (ближайшее окружение) или, говоря иначе, самосогласованных смещений атомов на расстояния меньше межатомных. При подобном кооперативном механизме кристалло-структурной перестройки сохраняется однозначное соответствие между решетками исходной фазы и мартенсита, выражаемое в их закономерной кристаллографической связи. В результате МП накопленный макроскопический сдвиг может проявиться в виде рельефа на предварительно полированной поверхности (рисунок 1.1). Поскольку образование мартенсита происходит бездиффузионным путем, его химический состав должен остаться таким же, как и у исходного аустенита. Если исходная аустенитная фаза имеет упорядоченную кристаллическую решетку, то и мартенситная фаза вследствие принципа структурного наследования соответствия решеток останется атомно упорядоченной. Хотя МП в разных металлических материалах различаются по кристаллогеометрии превращения, кинетике, морфологии и дефектности образующихся мартенситных кристаллов, они имеют ряд общих закономерностей.

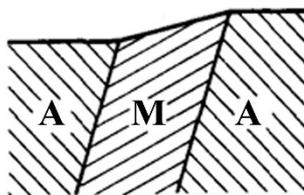


Рисунок 1.1 – Возникновение поверхностного рельефа при мартенситном превращении

Термодинамический анализ МП основан на изучении температурной зависимости свободных энергий фаз (рисунок 1.2). Существует некоторая температура равенства свободных энергий аустенита и мартенсита, T_0 . Очевидно, что для развития МП аустенит необходимо переохладить до температуры начала МП, M_s .

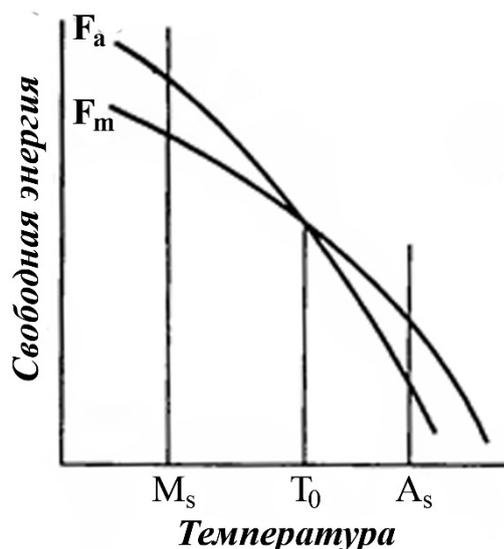


Рисунок 1.2 – Схема зависимости свободных энергий исходной фазы (аустенита) F_a и мартенсита F_m от температуры [2]

С образованием кристаллов мартенсита связаны большие затраты энергий на упругую деформацию превращенной области, поскольку из-за разницы формы и удельных объемов аустенита и мартенсита возникают значительные искажения. Помимо этого появляются межфазные границы и дефекты. Поэтому разность свободных энергий или химическая движущая сила МП может быть определена как [3, 4]:

$$\Delta F = -V\Delta f + S\sigma + E_{\text{упр}},$$

где V – объем образовавшегося кристалла; Δf – разность удельных свободных энергий исходной и новой фаз; S – площадь поверхности образовавшегося кристалла; σ – энергия единицы поверхности (поверхностное натяжение); $E_{\text{упр}}$ – энергия упругой деформации. Величину $V\Delta f$ часто называют термодинамическим (или химическим) стимулом превращения.

В приведенном условии баланса энергий третье слагаемое обычно намного больше второго. Так как $E_{\text{упр}}$ велика, то для реализации МП необходимо иметь большой термодинамический стимул, что может быть достигнуто при соответствующем переохлаждении ниже точки T_0 (см. рисунок 1.2). Поэтому во многих случаях температура начала мартенситного превращения M_s значительно ниже равновесной температуры. Аналогичные процессы происходят и при реализации обратного МП при нагреве. Образование аустенитной фазы начинается в точке A_s при некотором перегреве сплава выше T_0 [1 – 17]. Отметим, что МП сопровождаются тепловыми эффектами, экзотермическим (выделением тепла) при прямом превращении и эндотермическим (его поглощением) при обратном переходе.

Поскольку МП изучено достаточно подробно в сталях и сплавах железа, а также множестве других металлических систем, для него можно выделить следующие характерные общие признаки [1 – 27]:

1. Превращение является бездиффузионным, поэтому концентрация растворенных химических элементов, находящихся в твердом растворе в мартенситной фазе такая же, как и в аустените.

2. Мартенситная фаза остается однородным твердым раствором замещения или внедрения, если не становится пересыщенным и не распадается сразу при образовании или дальнейших процессах в течение некоторого времени (естественное или искусственное старение).

3. МП характеризуется деформацией превращения (однородной или первичной и неоднородной или вторичной). Это обусловлено тем, что МП является фазовым переходом I рода и сопровождается изменением удельного объема $\Delta V/V$, с одной стороны, но с другой стороны, являясь деформационным процессом, должно за счет неоднородной деформации обеспечить перестройку положений атомов в исходном аустените в их новые положения в мартенситной решетке.

4. Кристаллы мартенсита, как правило, имеют определенную форму и плоскость габитуса. Плоскостью габитуса называют поверхность раздела между основной и мартенситной фазами, и она часто не бывает плоской (рисунок 1.1). Эту поверхность, тем не менее, обычно описывают индексами кристаллографических плоскостей исходной фазы и чаще они определяется иррациональными числами.

5. В решетке мартенситной фазы всегда существуют дефекты деформационного происхождения (дислокации, дефекты упаковки, двойники и т.п.).

6. Связь решеток исходной и мартенситной фаз определяется кристаллографическими ориентационными соотношениями (о.с.).

Как уже было сказано, при МП атомно-кристаллическая решетка перестраивается кристаллографически упорядоченно. Первоначально для описания кристаллогеометрии в сталях и сплавах железа наиболее часто встречающегося МП γ -ГЦК \leftrightarrow α -ОЦК (ОЦТ) Бейном была предложена схема, представленная на рисунке 1.3 при реализации о.с., названных в дальнейшем Бейновскими:

$$\begin{aligned} & \{001\}_{\gamma} \parallel (001)_{\alpha}, \\ & \langle 100 \rangle_{\gamma} \parallel [110]_{\alpha}, \\ & \langle 010 \rangle_{\gamma} \parallel [\bar{1}10]_{\alpha} \end{aligned} \quad (1.1)$$

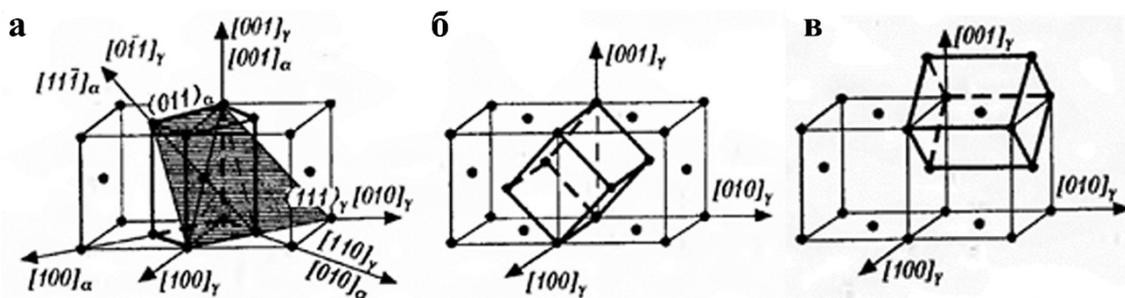


Рисунок 1.3 – Схема перестройки решетки ГЦК в решетку ОЦК. Жирными линиями в решетке ГЦК выделена тетрагональная ячейка, которая при деформации Бейна превращается в решетку мартенсита. (В решетке ГЦК указаны не все атомы, на рисунке 1.3 а приведены две системы координат для решетки γ -ГЦК и α -ОЦК/ОЦТ) [17].

Если взять две смежные элементарные ячейки аустенита, можно выделить в них объемно-центрированную тетрагональную ячейку, большая грань которой параллельна оси $[001]_\gamma$. На рисунке 1.3 эта ячейка показана жирными линиями. Степень тетрагональности ее велика и составляет $\sqrt{2}:1=1,414$. Модель Бейна заключается в том, чтобы эту тетрагональную ячейку сжимать вдоль направления $[001]_\gamma$ и одновременно растягивать по направлениям $\langle 110 \rangle_\gamma$, чтобы ее тетрагональность уменьшалась и в пределе получалась ячейка ОЦК (ОЦТ) решетки. Аналогичным образом можно выделить тетрагональные ячейки, большие грани которых будут параллельны осям $[010]_\gamma$ и $[100]_\gamma$, и при помощи деформации Бейна трансформировать их в ячейки решетки мартенсита (рисунок 1.3 б, в). Следовательно, при МП в аустените можно указать три равноценных направления (оси) бейновской деформации и, как следствие, три варианта ориентации кристаллов мартенсита.

Впервые экспериментально Г.В. Курдюмовым было установлено, что кристаллическая решетка образующегося в стали мартенсита закономерно ориентирована по отношению к решетке исходной фазы, но были определены иные ориентационные соотношения [1, 4]:

1. Ориентационные соотношения Курдюмова-Закса (о.с. К-3):

$$\begin{aligned} \{111\}_\gamma \parallel (011)_\alpha, \\ \langle 10\bar{1} \rangle_\gamma \parallel [1\bar{1}1]_\alpha \end{aligned} \quad (1.2)$$

Такая взаимная ориентировка решеток наиболее полно удовлетворяет принципу структурного соответствия. Плоскости типа $\{111\}_\gamma$ и $\{011\}_\alpha$ являются плотнейшими по упаковке атомов в решетке ГЦК и ОЦК и, соответственно, наиболее близки между собой по строению. Направления типа $\langle 101 \rangle_\gamma$ в решетке ГЦК имеют плотнейшую упаковку атомов, как и направления типа $\langle 111 \rangle_\alpha$ в решетке ОЦК.

В решетке ГЦК существует четыре кристаллографически равноценных плоскости $\{111\}_\gamma$ и плоскость $\{011\}_\alpha$ может быть параллельна любой из них. Кроме того, в решетке ГЦК можно указать шесть кристаллографически эквивалентных направлений $\langle 101 \rangle_\gamma$, которым в решетке мартенсита будут параллельны направления $\langle 111 \rangle_\alpha$. Следовательно, имеется 24 эквивалентных способа (варианта) расположения решетки мартенсита относительно решетки аустенита, что, собственно, и было обнаружено экспериментально.

2. Ориентационные соотношения Нишиямы для сплавов железо-никель:

$$\begin{aligned} \{111\}_\gamma &\parallel (011)_\alpha, \\ \langle \bar{2}11 \rangle_\gamma &\parallel [0\bar{1}1]_\alpha \end{aligned} \quad (1.3)$$

Соотношения Нишиямы отличаются от о.с. К-3 поворотом решетки мартенсита относительно направления $\langle 011 \rangle_\alpha$ на угол 6° в плоскости, параллельной $\{111\}_\gamma$, при этом число возможных эквивалентных ориентировок мартенсита уменьшается от 24 до 12. Однако, многие данные свидетельствуют об образовании 24 вариантов [4].

Г.В. Курдюмов экспериментально определил ориентационные связи между исходной фазой и мартенситом и предложил одну из возможных схем перестройки кристаллической решетки при МП. Формально перестройка решетки ГЦК в ОЦК, происходящая с соблюдением о.с. К-3, может быть достигнута с помощью двух сдвиговых деформаций, одна из которых происходит в плоскости $\{111\}_\gamma$ аустенита, входящей в о.с.

Допустим для определенности, что при перестройке выполняются следующие конкретные соотношения (конкретный вариант, рисунок 1.3 а): $(011)_\alpha \parallel (111)_\gamma$, $[1\bar{1}1]_\alpha \parallel [0\bar{1}1]_\gamma$. Сравним расположение атомов в плоскости $(111)_\gamma$ решетки ГЦК и плоскости $(011)_\alpha$ ОЦК, которые сохраняют взаимную параллельность при перестройке. На рисунке 1.4, в приведено расположение атомов в указанных плоскостях для γ - и α -фаз, причем на рисунке соблюдена параллельность направлений $[0\bar{1}1]_\gamma$ и $[1\bar{1}1]_\alpha$ [4]. Как известно, плоскости $\{111\}_\gamma$ в решетке ГЦК состоят из параллельных плотноупакованных слоев атомов с укладкой их по схеме АВСАВС... Для простоты можно выделить из плоскости $(111)_\gamma$ один ромб (рисунок 1.4, б) и рассмотреть пространственное расположение атомов над этим ромбом (рисунок 1.4, а). Аналогичное построение выполняется и для решетки ОЦК, для которой характерно чередование плоскостей $\{011\}$ по схеме АВ АВ... (рисунок 1.4, а, в). Отметим, что ромб, выделенный в плоскости $(111)_\gamma$ аустенита, имеет угол 120° , а в плоскости $(011)_\alpha$ мартенсита – $109,5^\circ$.

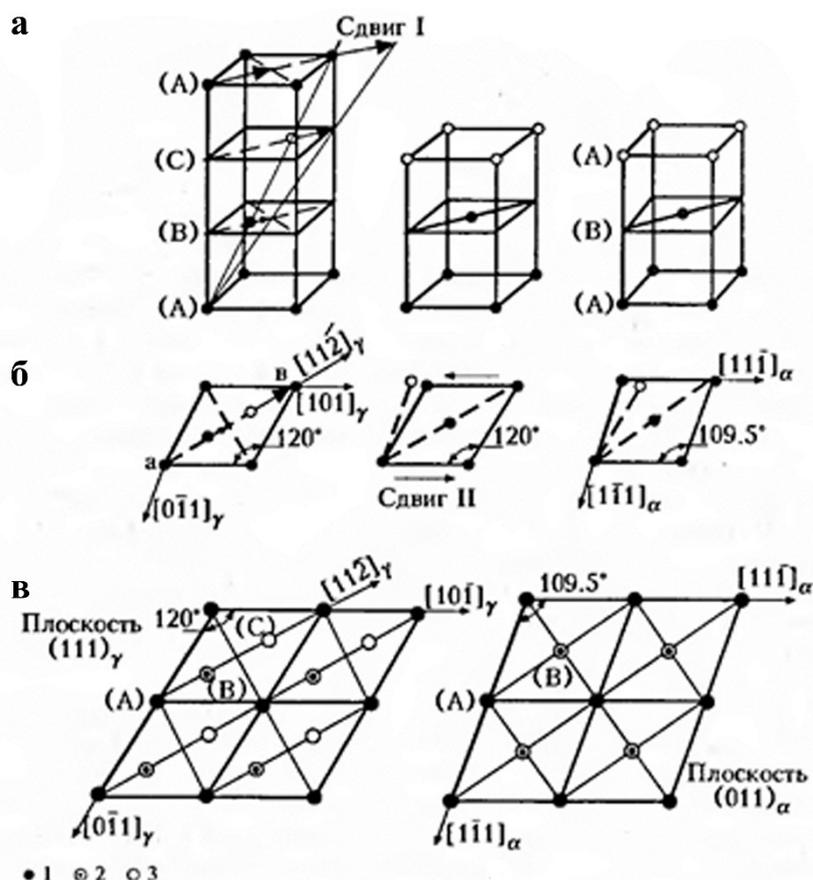


Рисунок 1.4 – Схема перестройки решетки ГЦК в решетку ОЦК по В.Г. Курдюмову и Г. Заксу.

1 - нижняя плоскость, 2 – средняя плоскость, 3 – верхняя плоскость [4]

Первый сдвиг (сдвиг I на рисунке 1.4, а) заключается в смещении плоскостей $(111)_\gamma$ в направлении большой диагонали ромба $[11\bar{2}]$. Если первую плоскость (А) считать неподвижной, то вторая плоскость (В) сдвигается на расстояние, равное $1/6$ диагонали ромба ab . Каждая следующая плоскость сдвигается в том же направлении на расстояние, больше, чем предыдущая, на $1/6 ab$. В результате такого сдвига получаем расположение атомов, изображенное на рисунке 1.4, б. Второй небольшой сдвиг осуществляется в плоскости $(1\bar{2}1)_\gamma$, перпендикулярной плоскости $(111)_\gamma$ в направлении $[10\bar{1}]_\gamma$ (сдвиг II на рисунке 1.4 б). В результате этого сдвига угол между плотноупакованными направлениями (тупой угол ромба) изменяется от 120 до $109,5^\circ$. Если эти сдвиги дополнить изменением расстояния между атомами (в проекции на рисунке 1.4, в это сводится к изменению длины сторон ромба), то будет получено расположение атомов, соответствующее решетке ОЦК.

Можно рассмотреть, как о. с. К-З согласуются с перестройкой решетки по схеме Бейна. Для этого используется пример, приведенный на рисунке 1.3, а, когда диагональная плоскость $(011)_\alpha$ и направления $[1\bar{1}1]_\alpha$ тетрагональной ячейки совпадают соответственно с плоскостью $(111)_\gamma$ и направлением $[0\bar{1}1]_\gamma$. Если к тетрагональной ячейке приложить деформацию Бейна со сжатием

по $(001)_\gamma$ и растяжением по $\langle 110 \rangle_\gamma$, то параллельность между плоскостями $(011)_\alpha$ и $(111)_\gamma$, а также между направлениями $[1\bar{1}1]_\alpha$ и $[0\bar{1}1]_\gamma$ нарушается. Чтобы выполнить о.с. К-3, деформацию Бейна следует дополнить поворотом всей решетки, при которой ось $[001]_\alpha$ отклонилась бы от оси $[001]_\gamma$ на угол порядка 10° . При такой перестройке необходимо, чтобы диагональная плоскость $(011)_\alpha$ тетрагональной ячейки не изменяла своего положения, а одна из ее диагоналей оставалась бы неподвижной. На рисунке 1.5, а на плоскость $(111)_\gamma$ аустенита наложена диагональная плоскость ячейки решетки ОЦК и показано, как при перестройке решетки может сохраниться параллельность направлений $[111]_\alpha$ и $[011]_\gamma$. При этом предполагается, что атом в центре приведенных участков плоскостей (рисунок 1.5, а) не смещается, тогда как остальные атомы в той или иной мере изменяют свои положения. Поворот образующейся ячейки решетки ОЦК по отношению к исходным ячейкам решетки ГЦК показан на рисунке 1.5, б. Даже с этим дополнением схема Бейна хотя и является простой и наглядной иллюстрацией возможности кристаллографически упорядоченной сдвиговой мартенситной перестройки решетки, тем не менее она не дает представления о действительных путях перемещения атомов при МП и не согласуется с известными данными об о.с. и габитусе мартенситных кристаллов.

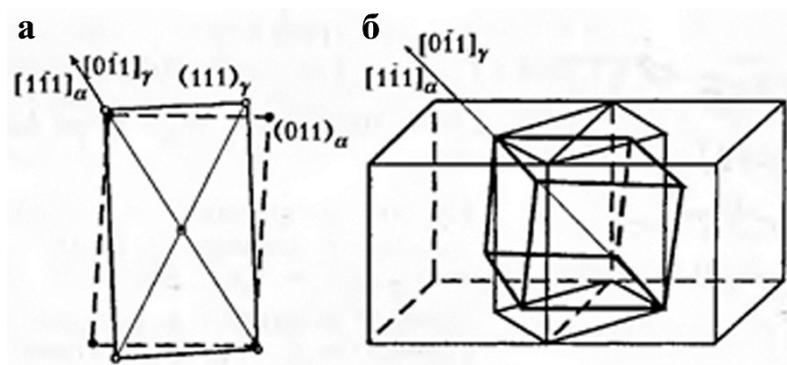


Рисунок 1.5 – Схема, показывающая возможный поворот ячейки при перестройке решетки ГЦК в ОЦК, при котором сохраняются кристаллографические соотношения Курдюмова-Закса [17]

Как было отмечено ранее, рост пластины мартенсита происходит путем макроскопического сдвига. При этом можно выделить габитусную плоскость раздела пластины с матрицей, параллельно которой осуществляется этот сдвиг. Для сталей и сплавов на основе железа известны различные плоскости габитуса, близкие к $\{111\}_\gamma$, $\{557\}_\gamma$, $\{225\}_\gamma$, $\{259\}_\gamma$ и $\{3, 10, 15\}_\gamma$ [4]. Образование мартенсита, изменяя форму превращенного объема, вызывает появление рельефа на полированной поверхности, изучение которого дает информацию о поведении габитусной плоскости при перестройке [17].

Наряду с термодинамикой и кристаллографией одними из важнейших критериев классификации и природы МП является их разделение по кинетике на *атермические* и

изотермические. В случае, если количество продуктов МП увеличивается только при понижении температуры ниже точки мартенситного превращения M_s , превращение является атермическим. При МП этого типа в сплавах на основе железа увеличение количества продуктов превращения происходит, как правило, не путем роста первоначально образовавшихся кристаллов, а путем образования новых кристаллов мартенсита в исходной фазе. При этом отдельные кристаллы мартенсита образуются и растут с очень большой скоростью (вплоть до скорости распространения упругой волны в твердой фазе) [4, 13].

Напротив, количество продуктов изотермического МП зависит от времени выдержки сплава при фиксированной температуре. Так, например если выдерживать образцы при T больше M_s или при T меньше M_s , когда атермическое МП произошло частично, то превращение начинается через определенный для каждого сплава инкубационный период. И в этом случае увеличение количества продуктов превращения происходит в основном путем образования новых кристаллов мартенсита, а отдельные кристаллы мартенсита образуются и растут с очень большой скоростью.

Механизм МП в сталях, характеризующийся указанными особенностями, называют *нетермоупругим*. При *термоупругом* атермическом МП первоначально образовавшиеся отдельные кристаллы мартенсита, как правило, растут со скоростью, соответствующей скорости охлаждения. При этом скорость роста может оказаться столь малой, что превращение можно наблюдать даже невооруженным глазом (см. рисунок 1.6). Важно так же, что при нагреве происходит обратный процесс уменьшения размеров кристаллов мартенсита, а не зарождение кристаллов аустенита в низкотемпературной фазе. Указанное термоупругое мартенситное превращение (ТМП) имеет ряд особенностей и играет основную роль в проявлении эффекта памяти формы (ЭПФ) [4 – 24]. Так, если в сплавах железа, например Fe – Ni, температурный гистерезис превращения составляет около 400 К, то в сплавах AuCd – примерно 15 К. Этот факт свидетельствует, что движущая сила превращения, компенсирующая нехимическую свободную энергию и необходимая для превращения, в сплавах Fe – Ni большая, а в сплавах Au – Cd она гораздо меньше. Поэтому энергетические вклады обеспечения деформации превращения и создания поверхности раздела в сплавах Au – Cd настолько малы, что ими можно пренебречь [11]. Поэтому, при условии полного сохранения когерентности обратимое изменение размеров мартенситных кристаллов происходит практически без гистерезиса. Тогда полная энергия превращения определяется в виде:

$$\begin{aligned} \Delta F &= -V\Delta f + E_{упр} \text{ или} \\ V\Delta f &= E_{упр} \text{ при } \Delta F = 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

т.е. описывается только с помощью членов, обусловленных термическим и упругим факторами. Следовательно, кристаллы мартенсита растут при охлаждении ниже M_s , однако при достижении некоторой температуры их рост приостанавливается, при этом достигается баланс термической химической свободной энергии и запасаемой упругой (нехимической) свободной энергии. По этой причине эффект, связанный с состоянием баланса термического и упругого факторов, называют *эффектом термоупругого равновесия*. Если охлаждать или нагревать образец, находящийся в состоянии равновесия, или приложить внешние силы к такому образцу, то состояние термоупругого равновесия нарушается, при этом кристаллы мартенсита, рост которых ранее приостановился, снова растут или сокращаются. Поэтому такое мартенситное превращение называют *термоупругим* (ТМП).

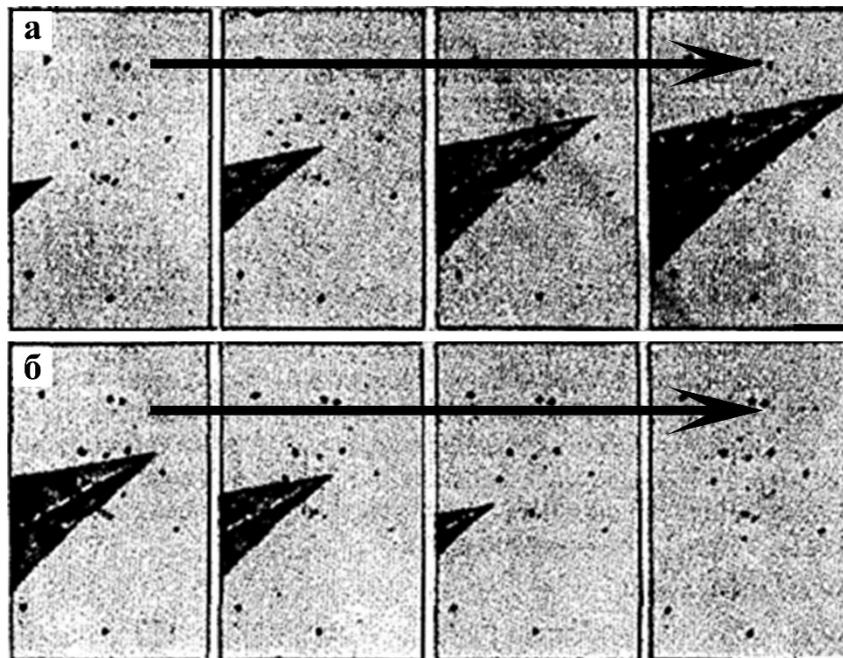


Рисунок 1.6 – Рост (а) и уменьшение (б) кристаллов термоупругого мартенсита в сплавах Cu-Al-Ni при охлаждении и нагреве [11]

Условие того, что поверхностная энергия и энергия пластической деформации малы, заключается в малых объемных изменениях и высокой когерентности исходной и мартенситной фаз на поверхности раздела. Указанное условие, как правило, выполняется, если малы объемные эффекты МП $\Delta V/V$ и, как правило, в исходной и мартенситной фазах возникает упорядоченная структура.

Полное сохранение когерентности приводит к уменьшению гистерезиса при обратимом изменении формы и размеров мартенситных кристаллов. Но если когерентность нарушается в результате пластической релаксации напряжений, температурный гистерезис между точками остановки прямого и обратного превращений будет нарастать; температура начала обратного

перехода A_s повышается вплоть до полной утраты когерентности. В последнем случае изменяется механизм МП: обратное превращение не может протекать путем перемещения межфазных границ существующего кристалла мартенсита и будет развиваться внутри этого кристалла путем образования и роста зародышевых центров новой фазы бездиффузионным или диффузионно-контролируемым механизмами.

Уже отмечалось, что кристаллографически МП может быть описано двояко, используя деформацию типа Бейна и сдвиг, например, вдоль инвариантной плоскости. В действительности, эти два механизма будут действовать совместно. Деформация Бейна обеспечивает однородную деформацию для образования новой структуры (рисунок 1.7, а) [28]. Второй этап МП – перетасовочные смещения атомов и сдвиги вдоль инвариантной плоскости с целью аккомодации изменений объема и формы, которые достигаются или скольжением (рисунок 1.7, б) или двойникованием (рисунок 1.7, в). Скольжение дислокаций, как механизм аккомодации, присуще мартенситному превращению во всех сплавах. Двойникование способно уменьшить изменения формы и при обратном переходе. Поэтому, для реализации ЭПФ двойникование должно быть основным способом аккомодации. Данный процесс рассмотрим более детально. Как следует из рисунка 1.7, в, двойниковые границы – это плоскости зеркальной симметрии. Ключевым свойством границ двойников является их низкая энергия, а следовательно, высокая подвижность. Поэтому на стабильность мартенситной фазы не оказывает значительного влияния количество и расположение двойниковых границ. Очевидно, что при деформации скольжением появляются «неправильные» атомные связи (рисунок 1.7, б), в то время как, при двойниковании атомные связи остаются практически «неповрежденными». На рисунке 1.7, в показано, что двойникование лучше аккомодирует приложенные напряжения за счет когерентности двойниковых границ. Результатом движения двойниковых границ может быть и переход от одной ориентации или двойникового варианта кристалла в другой. Системой может быть выбран тот вариант ориентации мартенситных пластин, который наиболее благоприятно ориентирован к приложенной нагрузке. Данный процесс называется *раздвойникованием*.

МП оказывает влияние на макроскопические свойства: электросопротивление, объемные изменения, тепловые эффекты и т.д. Любое из этих свойств может быть использовано для исследования МП. На рисунке 1.8 изображены экзо- и эндотермические эффекты, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на образце NiTi [15]. Здесь обозначены температуры M_s , M_f – температуры начала и конца прямого превращения и A_s , A_f – температуры начала и конца обратного мартенситного превращения.

Следует отметить наличие температурного гистерезиса ΔT мартенситного превращения, т.е. несовпадение критических точек превращения при нагреве и охлаждении. Величина

гистерезиса зависит от природы сплава. Гистерезис в пределах от 20 до 50 К и даже до 100 К типичен для сплавов с ЭПФ.

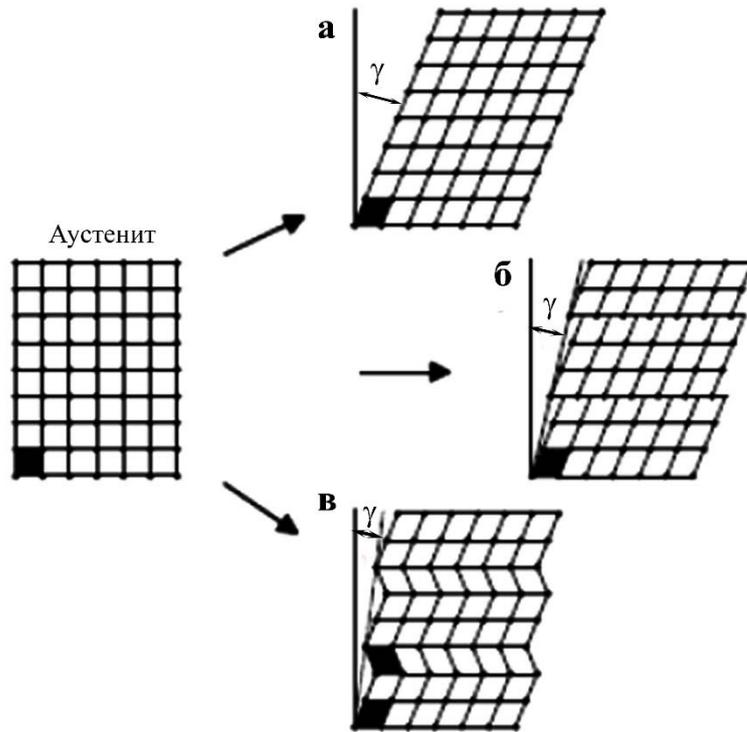


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение образования мартенситной атомно-кристаллической решетки из аустенитной двумя способами: деформация Бейна (а), аккомодация скольжением (б) и аккомодация двойникованием (в). γ - угол сдвига [28]

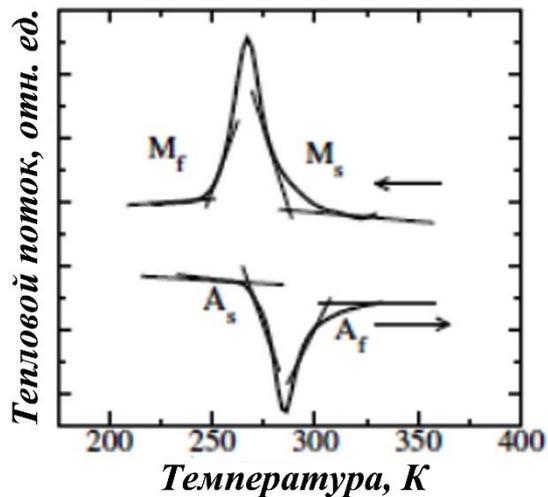


Рисунок 1.8 – Температурные зависимости тепловых эффектов экзотермического (при охлаждении) и эндотермического (при нагреве) при ТМП [15]

1.2 Термоупругое мартенситное превращение

На основе известных литературных данных можно выделить ряд особенностей ТМП [5 – 27]. Основными характерными признаками термоупругого мартенситного превращения являются:

- малые объемные изменения, когда в основном сохраняется когерентность образовавшихся мартенситных кристаллов и окружающей их матрицы;
- малая величина сдвиговой деформации или высокая прочность матрицы, исключая пластическую (дислокационную) релаксацию или аккомодацию напряжений, возникающих при росте мартенситных кристаллов;
- кристаллографическая обратимость превращений, обуславливающая восстановление не только исходной аустенитной фазы и ее микроструктуры, но и кристаллографической ориентировки исходной фазы в исходное состояние аустенита, существовавшее до мартенситного превращения.

Особенностью ТМП является то, что они легко реализуются не только при понижении температуры, но и под действием внешнего механического или даже магнитного воздействия.

При охлаждении без нагрузки рост мартенситных кристаллов (определяемый наиболее выгодным направлением мартенситных сдвигов) происходит самосогласованно, то есть так, чтобы суммарная макроскопическая деформация и упругие напряжения были минимальными. Это, в свою очередь, определяет формирование самоаккомодирующей пакетной иерархии субструктуры кристаллов мартенсита всех кристаллографически эквивалентных ориентаций, с внутренним микродвойникованием и образованием дефектов упаковки.

Так, в закаленных В2-сплавах никелида титана при понижении температуры ниже M_s' образуется двойникованный В19'-мартенсит. Внутри кристаллов, как правило, наблюдаются тонкие внутренние нанодвойники (рисунок 1.9). Ориентационные соотношения близки к стандартному виду типа Бейна [16, 19]:

$$(100)_{B2} \parallel (100)_{B19'}; [011]_{B2} \parallel [010]_{B19'}; [0\bar{1}1]_{B2} \parallel [001]_{B19}$$

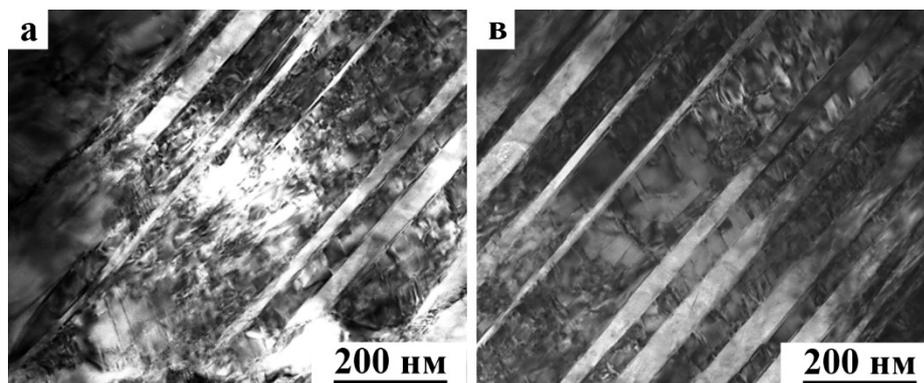


Рисунок 1.9 – Светлопольные (а, в) изображения, электронограмма (б) с расшифровкой (г) сплавов на основе никелида титана (В19'-мартенсит) [19]

В изученных сплавах никелида титана В19'- мартенсит характеризуется разнообразием структурно-морфологических вариантов. Типичным для него является простая пакетная морфология (см. рисунок 1.9). Но также присутствуют разные попарно-двойникованные группировки отдельных как тонкопластинчатых или линзовидных, так и клиновидных или ступенчато-извилистых кристаллов (рисунок 1.10). При этом внутри кристаллов всегда располагаются тонкие вторичные нанодвойники-прослойки. В19'-мартенсит содержит двойники I типа по $(11\bar{1})_{\text{В19}'}$, II типа - $\langle 011 \rangle_{\text{В19}'}$, составные (или комплексные) нанодвойники и дефекты упаковки по $(001)_{\text{В19}'}$ [16, 19].

Для сплавов системы Ti-Ni-Cu с повышенной концентрацией меди характерна пирамидально-пакетная морфология. На рисунке 1.11 показаны типичные изображения кристаллов В19-мартенсита без дефектов и его электронограмма, полученные методом растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ).

В медленно охлажденных бинарных и легированных железом, кобальтом, марганцем или алюминием сплавах никелида титана образованию В19'-мартенсита предшествует $\text{B2} \rightarrow \text{R}$ ТМП, где R – ромбоэдрический (или тригональный) мартенсит (рисунок 1.12).

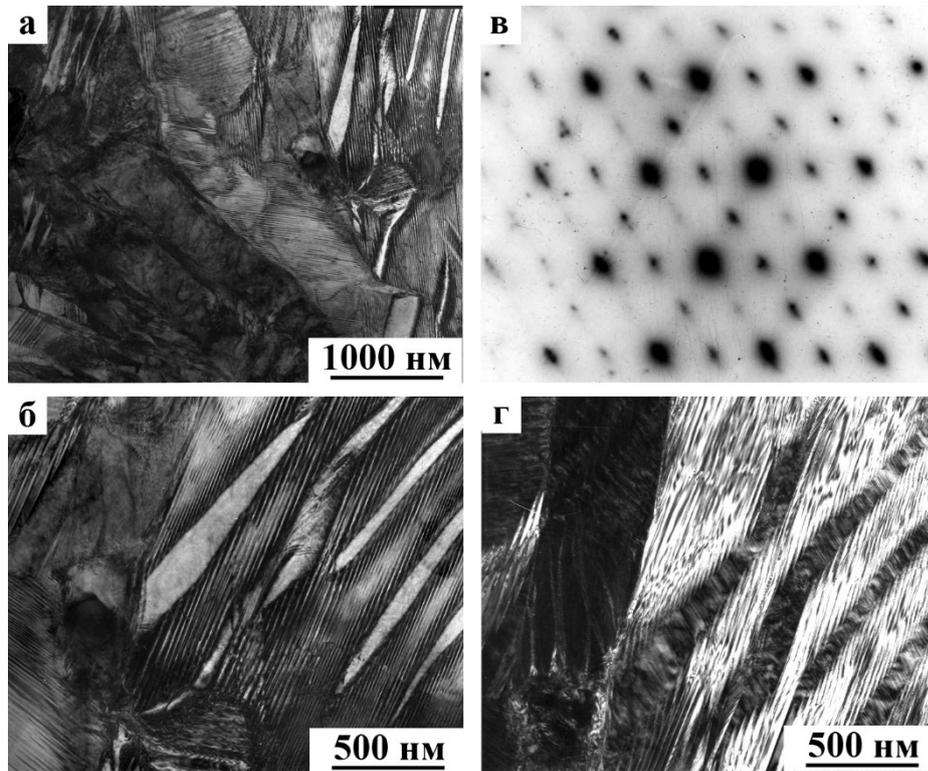


Рисунок 1.10 – Типичные светло- (а, б) и темнопольное (г) изображения и электронограмма (в) V19'-мартенсита в никелиде титана [19].

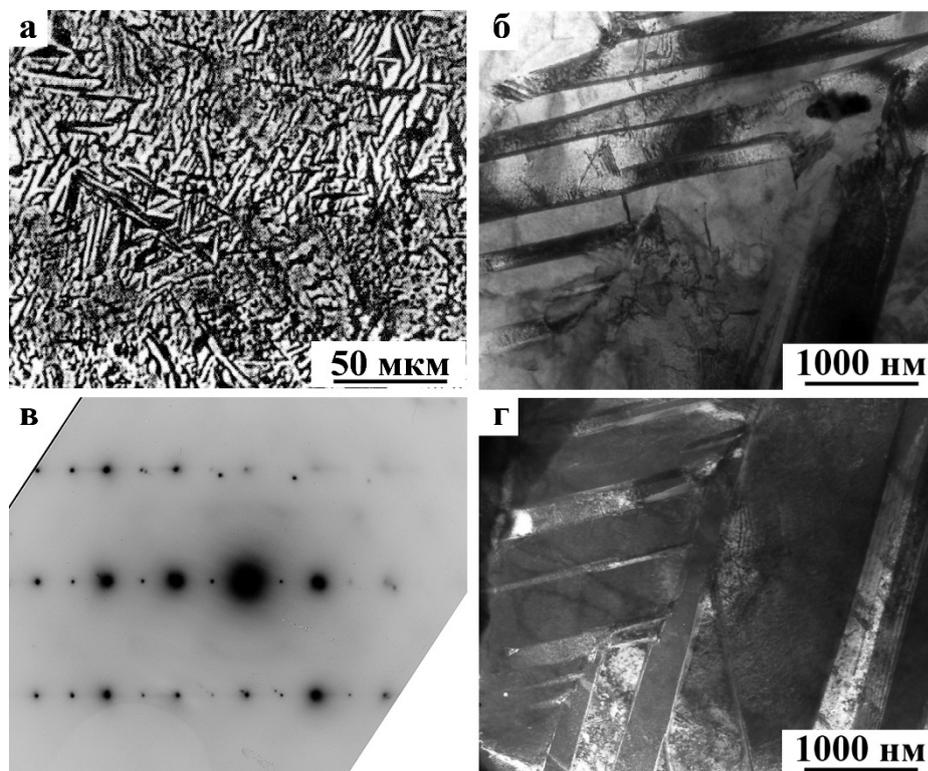


Рисунок 1.11 – Типичные РЭМ (а), ПЭМ, светло- (б) и темнопольное в рефлексе 002 (г), изображения и соответствующая электронограмма (в) V19'-мартенсита в сплавах Ti-Ni-Cu [19]

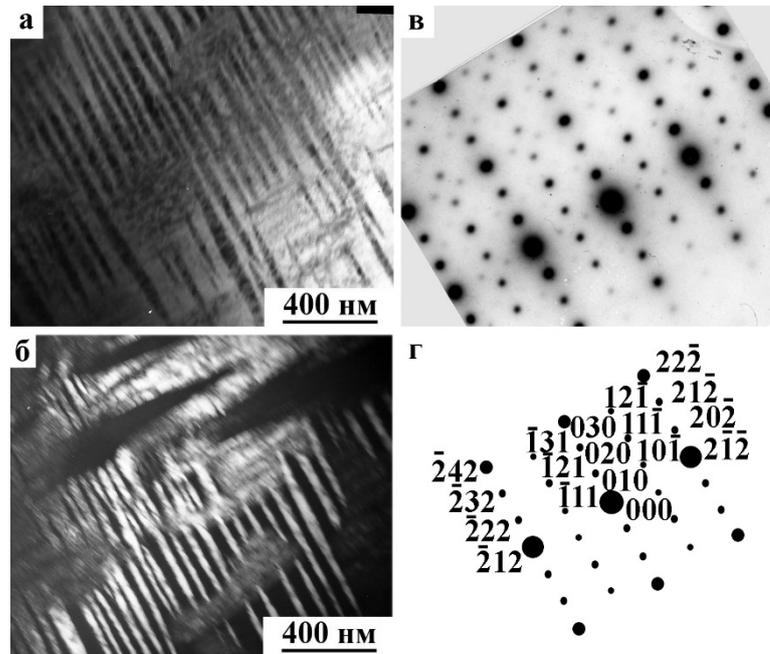


Рисунок 1.12 – Светло- (а) и темнопольное в рефлексе 030 (в) изображения R-мартенсита, электронограммы с расшифровкой сплава на основе никелида титана [19].

1.3 Эффекты памяти формы и механические свойства сплавов

Как уже отмечалось, МП одновременно выступает в двух качествах, являясь фазовым переходом I рода и геометрически необходимым обратимым деформационным процессом. Поэтому изменения температуры, давления, внешние и внутренние напряжения оказывают активное влияние на осуществление ТМП и определяют закономерности механического поведения сплавов. В зависимости от совокупности и последовательности воздействия на сплавы температуры, напряжений, деформации выделяют три группы эффектов: деформационные $\varepsilon = f(\sigma, T)$, силовые $\sigma = f(\varepsilon, T)$ и температурные $T = f(\sigma, \varepsilon)$ [11, 12, 16, 19, 20].

Конкретные проявления деформации ε , как реакции твердого тела на механическое воздействие (то есть вид функции $\varepsilon = f(\sigma, P, T)$), определяют поведение кристаллической решетки под влиянием напряжения σ , давления P и температуры T . Кроме собственно упругой деформации можно выделить, как известно, три основных механизма деформации твердого тела: скольжением, двойникованием, путем мартенситного превращения [12]. Мартенситная неупругость представляет третий, после упругости и пластичности, основной и особый вид деформационного поведения кристаллических материалов. В сплавах, способных к термоупругому мартенситному превращению, наиболее яркими и практически важными особенностями их механического поведения, отличающимися от поведения обычных металлов и сплавов, являются следующие эффекты [11, 12, 15, 16, 19, 20]:

1. Эффект памяти формы (ЭПФ) – способность сплава при обратном переходе в аустенит частично или полностью однократно возвращать приобретенную ранее, в мартенситном состоянии деформацию и, соответственно, однократно восстанавливать первоначальную форму (one-way – OWSME).

2. Эффект сверхупругости или точнее псевдоупругости (ЭСУ, ЭПУ) – способность сплава испытывать при механически индуцированном мартенситном переходе в процессе нагружения по любой схеме значительную по величине неупругую деформацию, которая возвращается полностью или частично при снятии нагрузки (SEE).

3. Эффекты пластичности превращения и деформационной сверхпластичности – способность сплава к значительной (до 100%) псевдоупругой и пластической деформации при нагружении в интервале температур $M_s - M_d$ (TRIPE).

4. Эффект двух- или многократного обратимого запоминания формы (ЭОЗФ) – способность сплава при определенных условиях в предварительно структурно подготовленном состоянии испытывать при термоциклировании через температурный интервал прямых и обратных мартенситных превращений $M_f - M_s (A_s) - A_f$ самопроизвольную деформацию при охлаждении и обратное восстановление исходной формы при нагреве (two-way TWSME).

5. Эффекты реверсивной и баропамяти (ЭРПФ, ЭБПФ)

6. Высокое внутреннее трение и демпфирование.

Поведение материалов с ЭПФ при нагружении вблизи ТМП подробно изучено в сплавах на основе никелида титана. Диаграмма $\sigma(T)$ представлена на рисунке 1.13 [16].

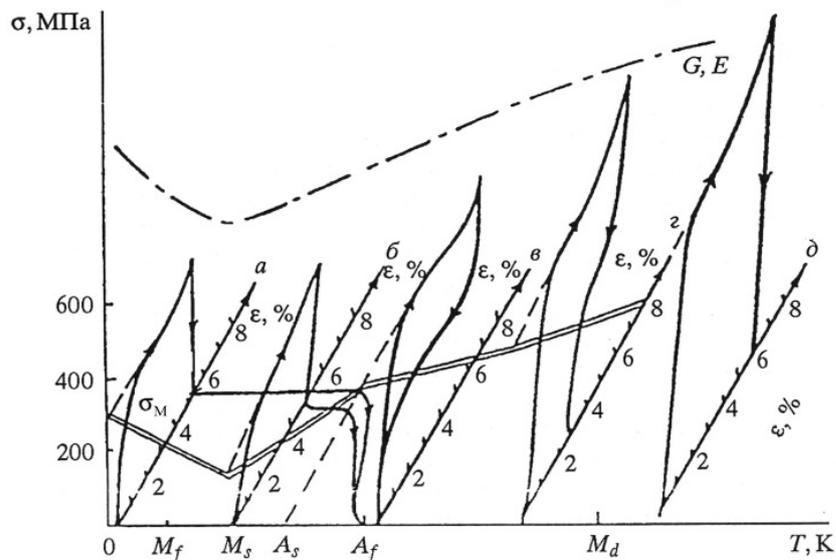


Рисунок 1.13 – Типичные диаграммы нагружения никелида титана в окрестности температур мартенситных превращений [16]

Характерный флагообразный вид деформационных кривых в виде площадок фазовой псевдотекучести при невысоких внешних напряжениях (σ_M) выше температуры начала ТМП M_s обусловлен развитием прямого и обратного мартенситного превращения при нагружении и разгрузке, соответственно. При этом под напряжением происходит ориентированный рост кристаллов мартенсита, который и обеспечивает макроскопическую деформацию материала ($\epsilon_{обр}$). Поскольку без нагрузки существование мартенситной фазы при этих температурах термодинамически невыгодно, при снятии напряжения эволюция структуры идет в обратной последовательности и накопленная деформация обратимо возвращается. Данная особенность и получила название сверхупругости, сверхэластичности (псевдоупругости) [10 – 12, 15, 16, 19].

Классическая диаграмма нагружения никелида титана в мартенситном B19'-состоянии с промежуточными разгрузками показана на рисунке 1.14 [16]. Отчетливо видна стадийность развития деформационного процесса.

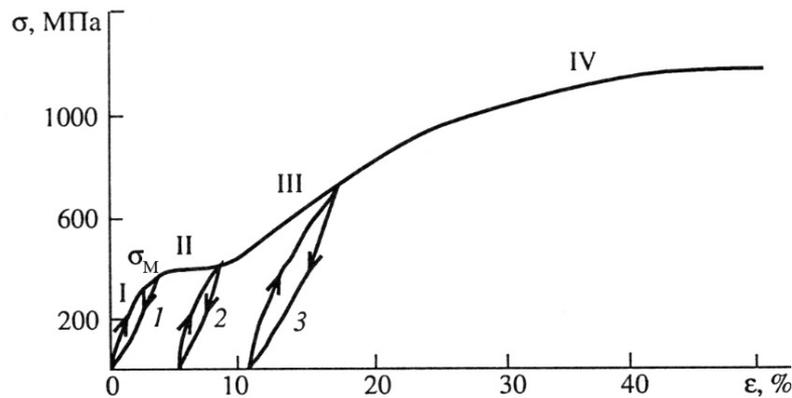


Рисунок 1.14 – Диаграмма растяжения сплава Ti₄₉Ni₅₁, закаленного от 1073 К в воде, в мартенситном состоянии, ниже M_f , с промежуточными разгрузками (1) (2) (3) [16]

На I стадии имеет место полностью возвращаемая при разгрузке деформация с высоким коэффициентом деформационного упрочнения $d\sigma/d\epsilon$. II стадия при деформации на площадке текучести, обусловленной переориентацией мартенситных кристаллов, начинается при σ_M и характеризуется меньшим деформационным упрочнением; после разгрузки эта деформация практически полностью, за исключением ее упругой компоненты, остается. Однако эта "кажущаяся пластическая" деформация полностью возвращается при нагреве сплава в аустенитную область температур выше точки A_f , в чем и заключается ЭПФ при обратном МП. На III стадии резко возрастает коэффициент упрочнения $d\sigma/d\epsilon$. Снятие нагрузки в таком состоянии сопровождается значительным возвратом накопленной деформации и своеобразной сверхупругостью. Но полностью, до нуля деформация не восстанавливается и при нагреве выше A_f . В этом случае говорят о неполном ЭПФ.

В дальнейшем, на IV стадии собственно пластической деформации за счет дислокационного скольжения и механического двойникования в мартенситах рост напряжения при увеличении степени деформации постепенно замедляется, величина $d\sigma/d\varepsilon$ уменьшается, а кривая зависимости $\sigma(\varepsilon)$ приобретает параболический характер. В образцах, испытавших достаточно сильное деформационное упрочнение, ЭПФ практически отсутствует, но может иметь место повышенная пластичность. Во многом качественно аналогичный характер развития неупругой деформации и ее стадийности наблюдается при псевдоупругом поведении материала в процессе деформации до разрушения при температурах несколько выше или вблизи M_s .

На рисунке 1.15 показаны экспериментальные кривые "деформация – нагрузка" для сплавов $Ti_{50}Ni_{50}$ (практически без эффекта сверхупругости) и $Ti_{49}Ni_{51}$ (с ярко выраженным эффектом сверхупругости в интервале температур деформации 229 – 272 К) при разных значениях температуры [16].

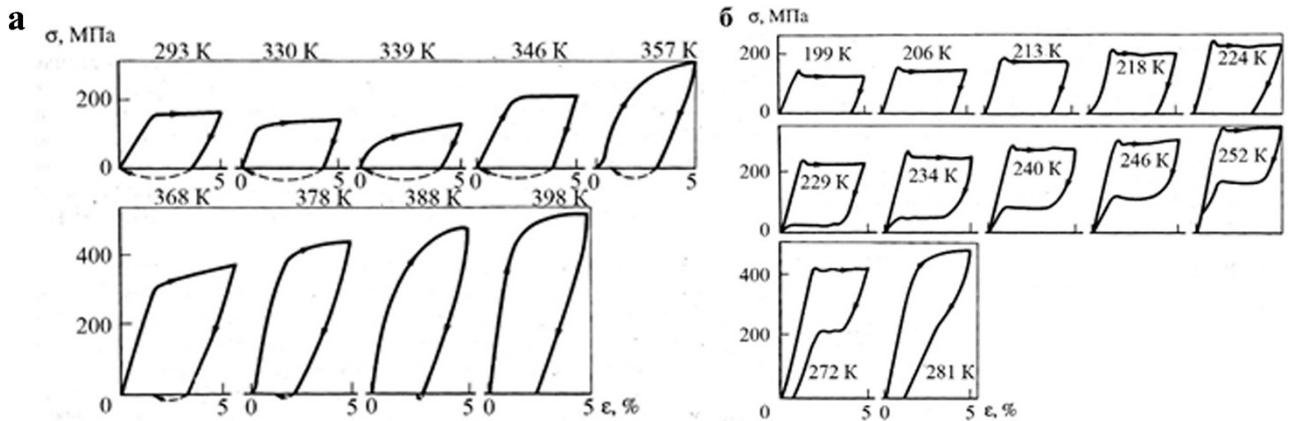


Рисунок 1.15 – Кривые деформация – нагрузка для сплавов $Ti_{50}Ni_{50}$ (а) и $Ti_{49}Ni_{51}$ (б) при разных значениях температуры [16]

Эффекты обратимого многократного изменения формы также относятся к категории деформационных и составляют зависимости $\varepsilon=f(T)$ при постоянно действующих на сплав внешних или внутренних напряжениях. Так, на рисунке 1.16 представлен цикл накопления (кривая 1) и возврата (2) деформации при термоциклировании под напряжением 100 МПа через интервал прямого и обратного мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow B19'$ в сплаве $Ti_{50}Ni_{50}$ [12].

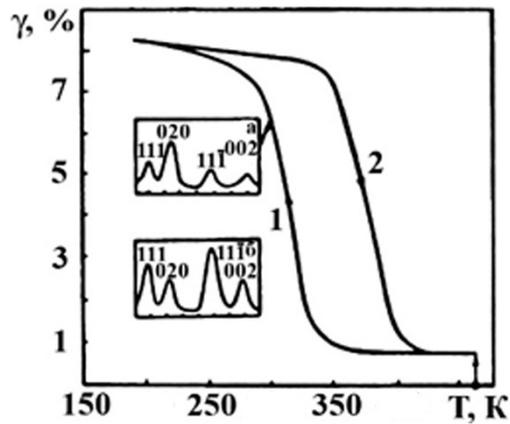


Рисунок 1.16 – Закономерности накопления (1) и возврата (2) деформации при термоциклировании под напряжением 100 МПа сплава $Ti_{50}Ni_{50}$ и фрагменты дифрактограмм (а, б) [12]

Очевидной причиной ЭПФ и ЭОЗФ, подтвержденной рентгенографическими исследованиями, является, во-первых, ориентированный рост (или переориентация) мартенситной фазы, в результате чего и накапливается макроскопическая неупругая деформация и, во-вторых, возврат неупругой деформации при нагреве происходит благодаря фазовой, термической и кристаллографической обратимости МП.

Нелинейный и гистерезисный характер зависимостей диаграмм напряжений ниже температуры начала МП M_s обеспечивает в этой области демпфирование, т.е. затухание свободных и вынужденных колебаний в материале. Высокое внутреннее трение в области МП проявляется в виде четкого максимума, приходящегося приблизительно на середину интервала фазового перехода, который смещается в точном соответствии с температурным гистерезисом превращения при замене охлаждения нагревом. Мартенситная неупругость в виде высокого внутреннего трения и ЭПФ обеспечивается двумя механизмами: в интервале мартенситного перехода – движением межфазных границ, а ниже этого интервала – смещением междоменных границ [10 – 12].

1.4 Предмартенситные явления

Многочисленными исследованиями методами *in situ* электронной микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и нейтронографии было показано, что МП (как прямому, так и обратному) во многих металлических материалах предшествует так называемое предпереходное (или предмартенситное) состояние [11, 12, 16, 19]. Оно отмечается и в аномальном поведении физических свойств: электронных (удельной теплоемкости, магнитной восприимчивости, электросопротивления, оптических свойств) и решеточных (проявляющихся прежде всего в

размягчении модулей упругости, внутреннем трении, аномальном поведении дифракционных эффектов: брэгговских отражений и диффузного рассеяния, твидового контраста на ПЭМ изображениях, упругого и неупругого рассеяния нейтронов и т.д.) [12, 16, 19].

В частности, рост электросопротивления ρ (Т) В2-фазы сплавов в предпереходной области температур вызван субнанодоменами, структура которых приближается к структуре мартенситной фазы и обладает более высоким удельным электросопротивлением [16, 29]. Поскольку объемная доля этих нано доменов возрастает при уменьшении температуры, растет и их вклад в повышение ρ (Т), что согласуется с электронно-микроскопическими исследованиями.

В сплавах TiNi наблюдается уникальное упругоизотропное размягчение В2-решетки при приближении к температуре МП, что качественно отличает их от других систем с ОЦК-решеткой. Размягчение кристаллической решетки заключается в аномальном уменьшении модулей упругости E и сдвига G в преддверии ТМП (см. рисунок 1.17). Их значения достигают минимума при температуре начала МП M_s , а затем возрастают (в т.ч. и в межкритическом интервале). Из закона Гука $\sigma = E\epsilon$ очевидно, что чем меньше модуль упругости, тем большие упругие деформации способно испытывать твердое тело при одних и тех же приложенных напряжениях.

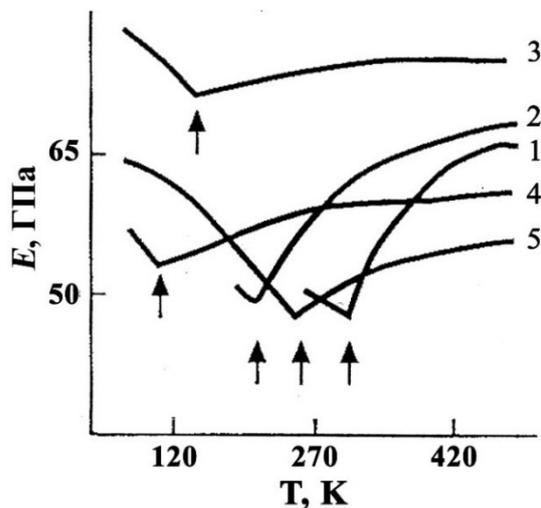


Рисунок 1.17 – Модуль нормальной упругости E сплавов титана и никелида титана от температуры 1-Ti₅₀Ni₅₀, 2-Ti₄₉Ni₅₁, 3-Ti-10V-5Al, 4-Ti-15V-10Al, 5-Ti-7Cr-10Al, стрелкой показаны M_s [16]

Вместе с тем, измерения на монокристаллических образцах большинства сплавов позволили установить, что предмартенситное "размягчение" их решетки происходит преимущественно по одной Зинеровской системе сдвига $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$. А также во многих

случаях наблюдалось смягчение модуля нормальной упругости, ответственного за сопротивление решетки Бейновской продольной деформации $\{100\}\langle 100\rangle$ [12, 16, 19].

Экспериментально снижение устойчивости решетки к смещениям атомов можно наблюдать методами дифракции на кристаллической решетке электронов, нейтронов и рентгеновских лучей. Полученные от образцов, находящихся в предпереходном состоянии, данные рентгеноструктурных исследований *in situ* демонстрируют аномальный температурный ход интенсивностей брэгговских отражений, интегральной $I_{\text{инт}}$ и максимальной $I_{\text{макс}}$, их уширение и появление диффузного рассеяния (см. [12, 16, 19]).

При электронно-микроскопических исследованиях предмартенситных (предаустенитных) состояний дифракция электронов сопровождается диффузными эффектами. Поля упругих искажений, возникающие в предпереходном состоянии кристаллической решетки, наряду с тепловым вызывают особое небрегговское диффузное рассеяние электронов, поскольку МП характеризуется сложной деформацией кристаллической решетки, одними из компонентов которой является сдвиговые (однородные или перетасовочные) смещения плотноупакованных плоскостей или рядов атомов (см. рисунок 1.18). Как следует из анализа картин диффузного рассеяния, именно эти смещения – главные на переходной стадии. Подобные смещения приводят к минимальной упругой энергии искажений матрицы по сравнению с дилатацией. Интересно, что их учет при рассмотрении схемы Бейновской деформации позволяет строго описать кристаллогеометрический механизм ТМП.

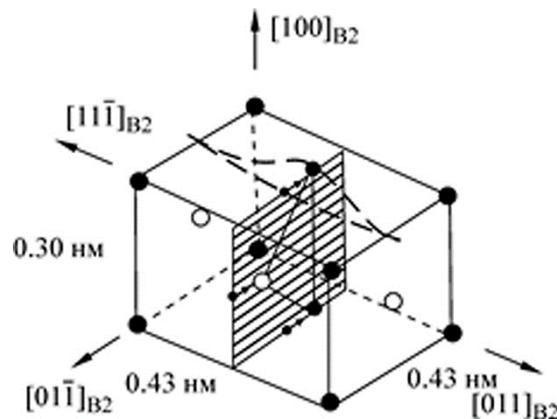


Рисунок 1.18 – Элементарная ячейка В2-фазы никелида титана и схема перестроек, определяемых перетасовочными типами $\{0\bar{1}1\}\langle 100\rangle$ и $\{01\bar{1}\}\langle 011\rangle$ смещений атомов (штриховкой показана плоскость сдвига $\{001\}_{B2}$) [12]

В различных сплавах обнаруживается сложная картина диффузного рассеяния, реконструкция которого в обратном пространстве выявляет наличие, как правило, плоских слоев диффузного рассеяния, проходящих через рефлексы, исключая центральные плоскости (которые

проходят через 000) [16]. Распределение интенсивности рассеяния в этих слоях ($\{111\}^*$ в ОЦК, $\{110\}^*$ в ГЦК, $(100)^*$ в ГПУ) неоднородно и закономерно изменяется в зависимости от положения в пространстве обратной решетки (о.р.). Наиболее интенсивные диффузные тужи в ОЦК-кристаллах располагаются вдоль $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$, в ГЦК-вдоль $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 111 \rangle^*$. Особенностью рассеяния при увеличении угла дифракции является то, что по сравнению с брэгговскими рефлексами оно остается достаточно интенсивным. Диффузные эффекты на электроннодифракционных картинах возникают в интервале от 100 до 150 ° до начала МП. Чем ближе температура исследования и температура начала мартенситного превращения, тем более интенсивны и отчетливы тужи типа $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$. Кроме того, во многих сплавах с ТМП на них усиливаются экстра-рефлексы (или сателлиты) в положениях, близких $1/3\langle 110 \rangle^*$, $1/2\langle 110 \rangle^*$, $1/3\langle 112 \rangle^*$. Также возрастает интенсивность и регулярность твидового контраста [16]. Типичные черты наблюдаемого диффузного рассеяния электронов (как и рентгеновских лучей) – его периодичность, закономерные погасания и усиления определяют его природу и связь с волнами смещений атомов, периодически искажающих (модулирующих) исходную кристаллическую решетку [12].

Характер погасаний диффузного рассеяния и твидового контраста обусловлен наличием в кристаллах кооперативных, преимущественно сдвиговых, смещений атомов. Плоские слои рассеяния по $\{111\}^*$ интерпретируются как следствие дестабилизации кристаллов по отношению к смещениям плотноупакованных цепочек атомов по $\langle 111 \rangle$, тужи по $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$ – к плоскостным смещениям атомов $\{110\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\{112\}\langle 11\bar{1} \rangle$, которые можно рассматривать как результат корреляции смещений плотноупакованных рядов по $\langle 111 \rangle$ в наиболее плотноупакованных плоскостях «мягкого сдвига» [12, 16, 19].

Интерпретация полученных данных дает возможность построить физическую модель реальной микроструктуры метастабильных сплавов. В металлах, сплавах и соединениях с ОЦК решеткой рассеяние между рефлексами в виде плоских диффузных слоев $\{111\}^*$ обусловлено коротковолновыми акустическими, преобладающими в спектре колебаний, нескоррелированными смещениями плотноупакованных по $\langle 111 \rangle$ цепочек атомов. По мере понижения модулей упругости кристаллов возрастают амплитуды колебаний и корреляция таких своеобразных линейных дефектов типа смещений в плотноупакованных плоскостях. Если корреляции смещений атомов в этих плоскостях выше, чем плоскостей друг относительно друга, диффузное рассеяние имеет вид сплошных тяжей. Корреляционная длина, отвечающая протяженности когерентных объектов – плоских слоев по $\{111\}^*$ или $\{110\}^*$, составляет значения порядка единицы. Такие атомные смещения локализованы в нанобластях, структура и симметрия которых может быть описана ближним порядком смещений атомов (БПС) на так называемой «стадии сплошных тяжей» [11, 12, 16]. На «сателлитной» стадии в предпереходной

области температур в матрице исходной В2-фазы возникают когерентные нанодомены, атомная структура которых является следствием локальной модуляции В2-фазы вначале динамическими, а при дальнейшем понижении температуры — статическими волнами периодических атомных смещений [16].

Так, в экспериментах *in situ* при охлаждении образца в колонне электронного микроскопа наблюдалось изменение как изображения микроструктуры, так и дифракционной картины [12]. Плоские слои $\{111\}^*$ трансформировались в тяжи $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$, а затем в сателлиты в слабо несоразмерных положениях $1/6$, $1/3$, $1/2\langle 110 \rangle^*$, $1/3\langle 112 \rangle^*$, $1/3$ и $2/3\langle 111 \rangle^*$. Эти явления происходят вследствие потери устойчивости В2-матрицы по отношению к смещениям атомов. Нарастание «порядка» в перетасовочных (коротковолновых) смещениях атомов по плоскостям мягкого сдвига $\{110\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\{112\}\langle 11\bar{1} \rangle$ можно рассматривать как своеобразный непрерывный переход от локализованного ближнего порядка смещений атомов к нанодоменным промежуточным структурам сдвига (ПСС) на «стадии сателлитов» [16]. В зависимости от вида сателлитов можно выделить нанодомены с ПСС-I, имеющие период, утроенный по отношению к периоду исходной В2-матрицы в одном из направлений $\langle 110 \rangle$ (им соответствуют «острые» сателлиты типа $1/6$ и кратные $1/3\langle 110 \rangle^*$), ПСС-II – с периодом, удвоенным по отношению к В2 в направлении $\langle 110 \rangle$ (им отвечают слабые диффузные сателлиты типа $1/2\langle 110 \rangle^*$), ПСС-III – с диффузными сателлитами типа $1/3\langle 112 \rangle^*$, $1/3$ и $2/3\langle 111 \rangle^*$. В кристаллогеометрическом и физическом смысле они являются докритическими структурными зародышами будущих мартенситных фаз [16, 19].

Типичные изображения микроструктуры и электронная дифракция предмартенситного состояния широко представлены в различных работах по изучению никелида титана. В соответствии с обзором известных данных [12, 16, 19], электронномикроскопические исследования показывают, что при охлаждении в камере микроскопа в сплавах происходят предмартенситные изменения структуры. На рисунок 1.19 представлены типичные твидовый контраст и картины диффузного рассеяния, характерные для предмартенситного состояния в бинарных сплавах достехиометрического и стехиометрического составов (а, б), тройных TiNiCu (в, г) или застехиометрических и тройных (с Fe, Co, Al) (д, е) [12, 16, 19].

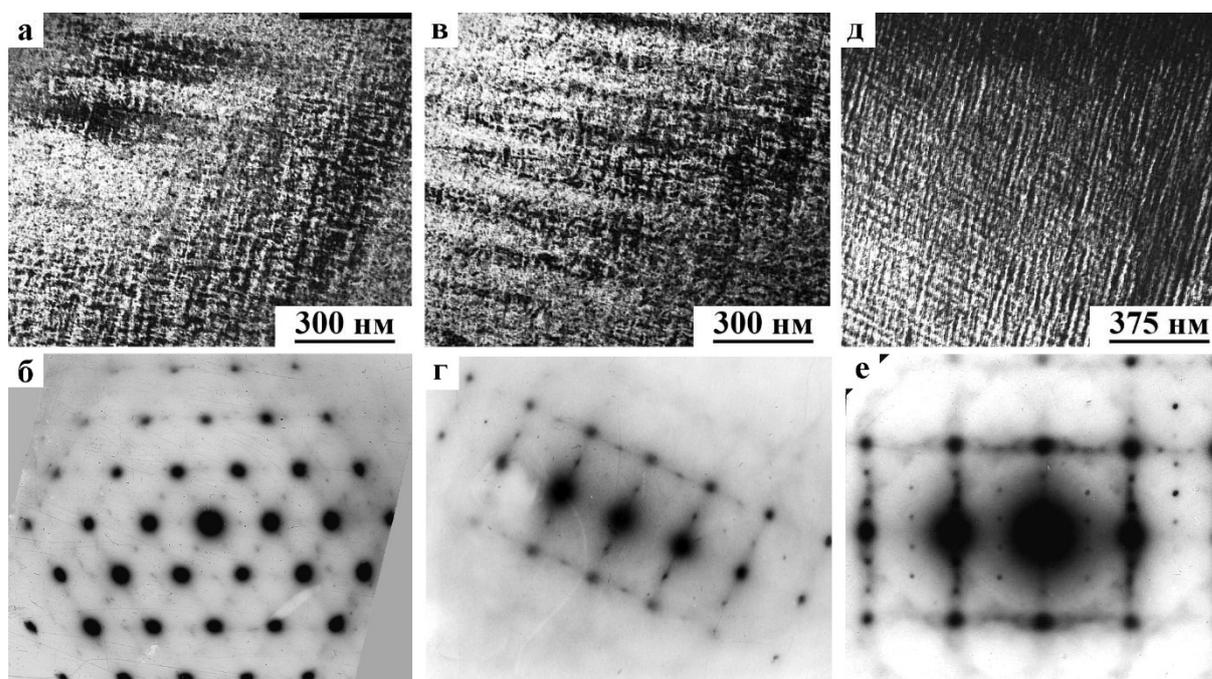


Рисунок 1.19 – Типичные светло- (а) и темнопольные (в, д) изображения твиевого контраста и электронограммы (б, г, е) в сплавах на основе никелида титана [19]

1.5 Влияние легирования на термоупругие мартенситные превращения в тройных сплавах на основе В2 – Ni-Mn

Бинарные и многокомпонентные сплавы на основе цветных металлов и их интерметаллических соединений составляют весьма обширный класс материалов с ТМП [1 – 30]. Как уже отмечалось, наилучшим исключительным комплексом физико-механических свойств и ЭПФ обладают бинарные В2-сплавы никелида титана в узком интервале химических составов Ti-Ni (от 49,5 до 50,5 ат. %), что обуславливает их широкое практическое использование. Если химический состав сплавов отличается от указанного, в сплавах в зависимости от состава и обработки происходит в интервале температур от 180 до 400 К [16]. Высокотемпературные переходы в никелиде титана возможны при легировании благородными металлами, например золотом, платиной и др. [16, 19, 27], что иногда может являться нецелесообразным с экономической точки зрения. Это предопределяет насущную необходимость поиска новых материалов с ЭПФ как за счет иных химических композиций, так и прогрессивных инновационных технологий синтеза и обработки.

В данном разделе рассмотрены особенности влияния легирования на ТМП, прежде всего, в жаропрочных атомноупорядоченных сплавах на никелевой основе. К ним относятся бинарные В2-сплавы систем Ni – Mn и Ni – Al и их тройные композиции [31 – 114].

Отметим, что наличие термоупругого механизма мартенситного перехода и реализация эффекта памяти в бинарных сплавах NiMn эквиатомного состава и составов, близких к нему, у некоторых авторов вызывала сомнения [50 – 52], поскольку МП осуществляется при достаточно высоких температурах (вплоть до 1000 К). Авторы указанных работ полагали, что когерентная связь кристаллов мартенсита может нарушаться в результате термоактивируемых диффузионных процессов. В частности, Адачи и Вейман утверждали, что в интервале температур от 400 до 700 °С в них протекала рекристаллизация мартенситной фазы [52]. Однако, ими не были выполнены прямые измерения механических свойств и ЭПФ, в отличие от П.Л. Потапова и др., которые наблюдали существование ЭПФ [56].

В начале кратко рассмотрим особенности формирования атомно-кристаллических структур металлических фаз [115 – 117]. Основное свойство металлических фаз – атомный порядок. Твердые растворы обладают ближним порядком. В первичных твердых растворах замещения могут происходить, как известно, различные фазовые превращения (упорядочение, распад пересыщенного твердого раствора, эвтектоидный распад и, как уже отмечалось, мартенситное превращение). В большинстве случаев они протекают раздельно, но могут совмещаться.

Общепризнанно, что стабильность металлических фаз определяется, прежде всего, типом образующих элементов, концентрацией валентных электронов, электроотрицательностью и размерным фактором. Широко известен анализ роли этих факторов в стабилизации первичных растворов, начатый еще Юм-Розери и Лавесом [115]. Но несмотря на то, что атомно упорядоченные интерметаллидные фазы представляют самый крупный класс металлических соединений (известно более 1000 только бинарных фаз), результаты такого анализа для них менее обоснованы [115]. Вообще говоря, установлено, что основные кристаллохимические и кристаллофизические факторы являются определяющими и для фаз со сверхструктурой. Для них также характерно отрицательное отклонение от правила Вегарда (здесь называемое сверхструктурным сжатием) [115, 117]. Основным методом электронной теории, позволяющей рассматривать свойства металлических фаз, является метод псевдопотенциала [115]. Вместе с тем проблема упорядочения нестехиометрических сплавов существует.

Работы по исследованию структуры и фазовых превращений в изучаемых нами сплавах, по-видимому, начались во второй половине прошлого века [2, 3, 32, 33, 39, 42, 44, 45, 49, 55 – 63]. Уже первые микроструктурные наблюдения методами оптической и электронной микроскопии позволили установить наличие двойниковой субструктуры мартенсита, определить его о.с. и характеристики пакетной морфологии.

Установлено, что в интерметаллическом соединении NiMn стехиометрического состава осуществляется два типа превращений: диффузионное γ (A1) \rightarrow β (B2) при температурах, близких к 1000 К, и бездиффузионное мартенситного типа β (B2) \rightarrow θ (L1₀) в интервале

температур от 900 до 950 К. Элементарные ячейки структур B2 и L1₀ изображены на рисунке 1.20. При данном превращении объемный эффект равен 1,6 % [42, 56, 68, 69, 70]. Кристаллографически это превращение близко к ТМП в сплавах CuZn, Cu₃Al и NiAl.

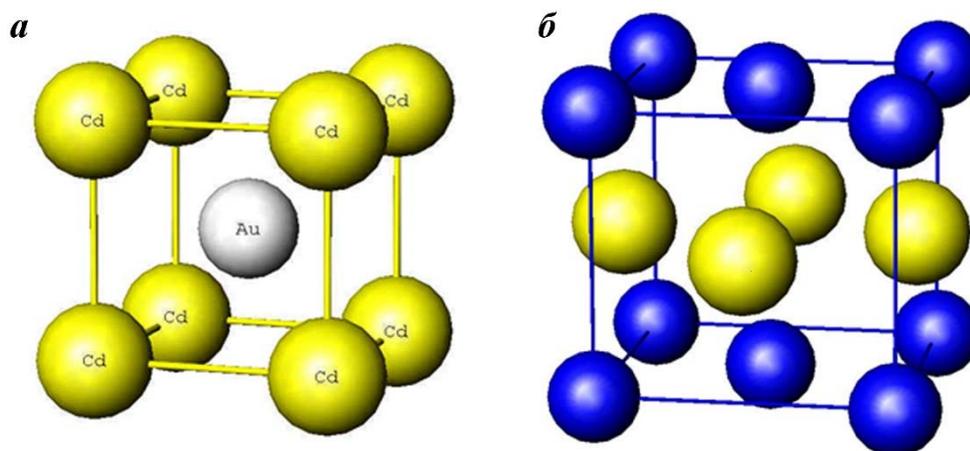


Рисунок 1.20 – Элементарные ячейки структур типа B2 (а) и L1₀ (б)

При низких температурах никелид марганца существует в узкой области гомогенности, которая расширяется в основном в сторону составов, обогащенных никелем, при повышении температуры (рисунок 1.21). Сплавы таких составов не чувствительны к термической обработке, что проявляется в практической неизменности их микроструктуры и фазового состава. Отклонение от стехиометрии в сторону уменьшения содержания никеля на несколько процентов снижает температуру мартенситного превращения, резко приводя к стабилизации B2-аустенита [70, 71].

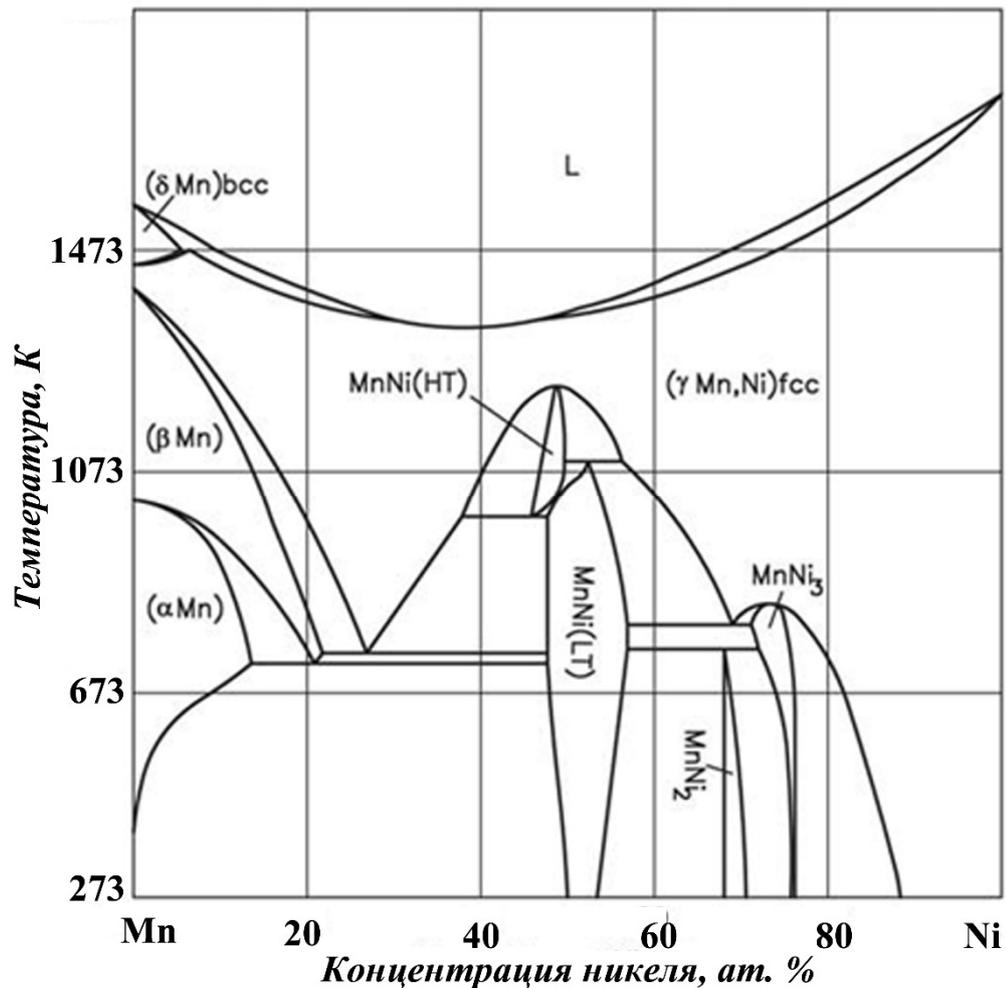


Рисунок 1.21 – Рассчитанная фазовая диаграмма Mn-Ni [71]

Установлено, что легирование Ti, Al, Ga значительно расширяет концентрационную область существования B2-фазы, т.е. стабилизирует ее [53, 61, 72]. Помимо этого, повышение концентрации третьего компонента может менять тип кристаллической решетки мартенсита. В сплавах изученных систем были обнаружены длиннопериодные мартенситные фазы типа NM (M = 10, 14) [57, 72 – 75].

По данным рентгено- и электроннодифракционного анализа в сплавах на основе Ni-Mn и Ni-Al была идентифицирована тетрагональная структура мартенсита, атомноупорядоченного типа L1₀ (3R или 2M) (схематически изображена на рисунках 1.20, б, 1.22, а), [58,74, 77], а в Ni – Al и длиннопериодного типа 7R или 14M [31, 94].

Позже длиннопериодный атомноупорядоченный мартенсит типа 14M и 10M (рисунок 1.22, а, б, соответственно) был найден в тройных сплавах никеида марганца, легированных широким спектром компонентов, таких как Sn, In, Sb [30, 60, 78, 80, 81], а также Al, Ti, Ga (см., например, [43,93, 94]). Наконец, в бинарных сплавах Ni – Al и тройных Ni – Mn – Al и Ni – Mn – Ti были измерены механические свойства на сжатие и обнаружены ЭПФ, небольшие по величине обратимой деформации у сплавов Ni – Al (менее 0,3 %) и значительные по ее величине (до 5 %)

у сплавов Ni – Mn, при деформации на сжатие до разрушения до 10 – 15 % [56, 58, 74]. Кроме того, существенным недостатком сплавов с ГМП системы Ni – Al является термическая нестабильность их микроструктуры и фазового состава вследствие распада пересыщенного твердого раствора при повышенных температурах с образованием охрупчивающих фаз типа Ni₂Al и Ni₅Al₃ [31, 83].

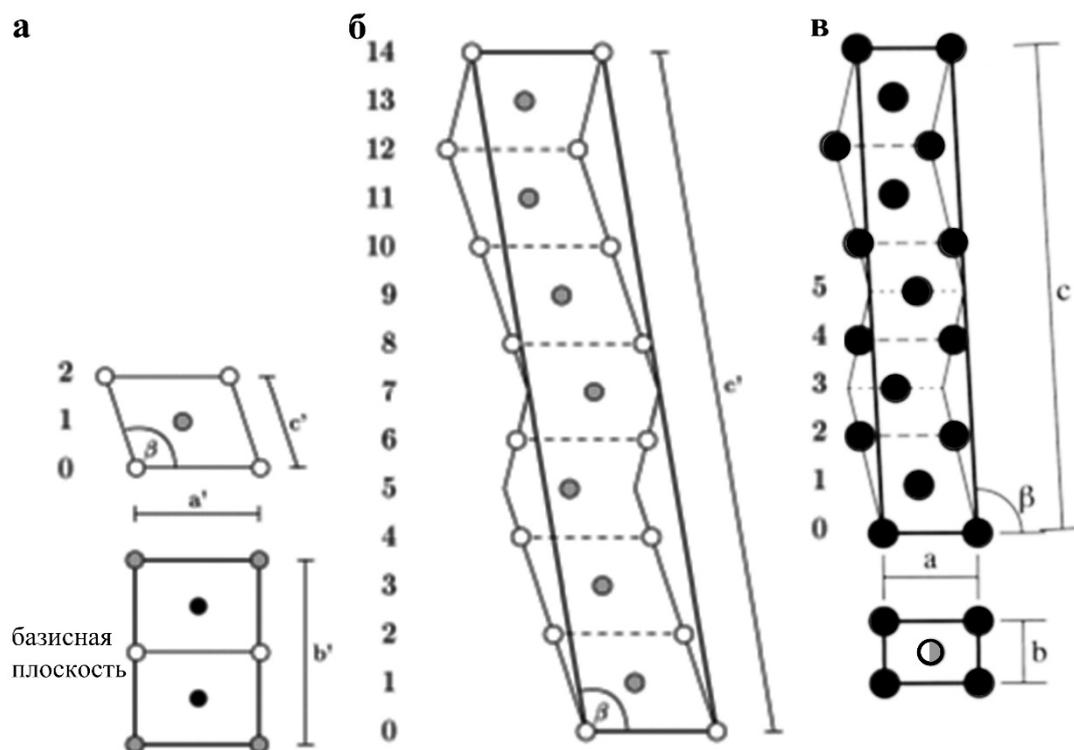


Рисунок 1.22 Схематичное изображение решетки 2М (а) ,14М (б) и 10М (в) кристаллических решеток. Черными, серыми и белыми кругами обозначены атомы никеля, марганца и алюминия, соответственно [28, 34].

Поэтому, большее внимание исследователей было затем направлено на изучение атомноупорядоченных сплавов на основе Ni – Mn, легированных Al, Ti, Ga. Были исследованы фазовый состав сплавов, кристаллическая и магнитная структура аустенитных и мартенситных фаз [28, 30, 34 – 37, 43, 46 – 49, 56, 57, 59 – 66, 72 – 75, 77, 78, 82 – 113]. В сплавах Ni – Mn – Me (Me = Ti, Al, Ga) было обнаружено размягчение упругих модулей [82, 100]. Концентрационные зависимости критических температур аустенитно-мартенситных переходов были измерены в ряде сплавов NiMnMe с содержанием третьего компонента в широких пределах (от 0 до 25 или 30 ат. %) как после закалки от высоких температур, так и после длительных отжигов при 1073К [28, 43, 101].

Экспериментально установлено, что тетрагональная кристаллическая решетка мартенсита 2М формируется в сплавах с содержанием алюминия менее 20 ат. % в объемных материалах.

Предполагается, что структура 2М фазы двойникованна. Стоит еще раз отметить, что двойникование свойственно сплавам с эффектом памяти формы [34].

Легирование титаном. Легирование интерметаллида NiMn титаном приводит к уменьшению температуры превращения. Она может меняться в широком температурном интервале от 70 до 1000 К [35], в зависимости от электронной концентрации, которая варьируется легированием третьим компонентом. Потаповым с соавторами было установлено, что в сплавах, легированных 7 и 10 ат. % титаном и алюминием, рекристаллизации мартенсита не происходит и их мартенситная точка ниже 400 °С.

Легирование может не только изменять температуры превращений, но и фазовый состав [112]. Как показано на тройной фазовой диаграмме Ni-Mn-Ti (рисунке 1.23), при температуре ликвидуса в сплавах от 20 до 30 ат. % титана (точки 3-5) формируется интерметаллическое соединение Ni₃Ti, с кристаллической решеткой типа D0₂₄, т.е. происходит расслоение сплава. Поэтому сплавы никелида марганца, легированные более, чем на 20 ат. % титаном, не актуальны для данного исследования с точки зрения реализации ТМП и ЭПФ.

Сплавы системы Ni-Mn-Ti демонстрируют такое же МП, как и сплавы Ni-Al. Аустенитная B₂-фаза в процессе закалки превращается в структуру типа L1₀ со сложным внутренним двойникованием кристаллов мартенсита. В тройных сплавах атомы Ti случайным образом распределены в решетке Mn. Для бинарных систем, так же как и для тройных, небольшие изменения состава (а, следовательно, и электронной концентрации e/a), приводит к различным последовательностям упаковки мартенсита. Однако, M_s двойных сплавов Ni-Mn всегда намного выше комнатной температуры. M_s может быть понижена за счет добавления Ti. На рисунке 1.24 представлена микроструктура аустенита сплава Ni_{43,8}Mn_{42,4}Ti_{13,8} с периодом модуляции 0,8 нм или в 4 плоскости (110)_{B₂}, схематично показанной на вставке рисунка [88].

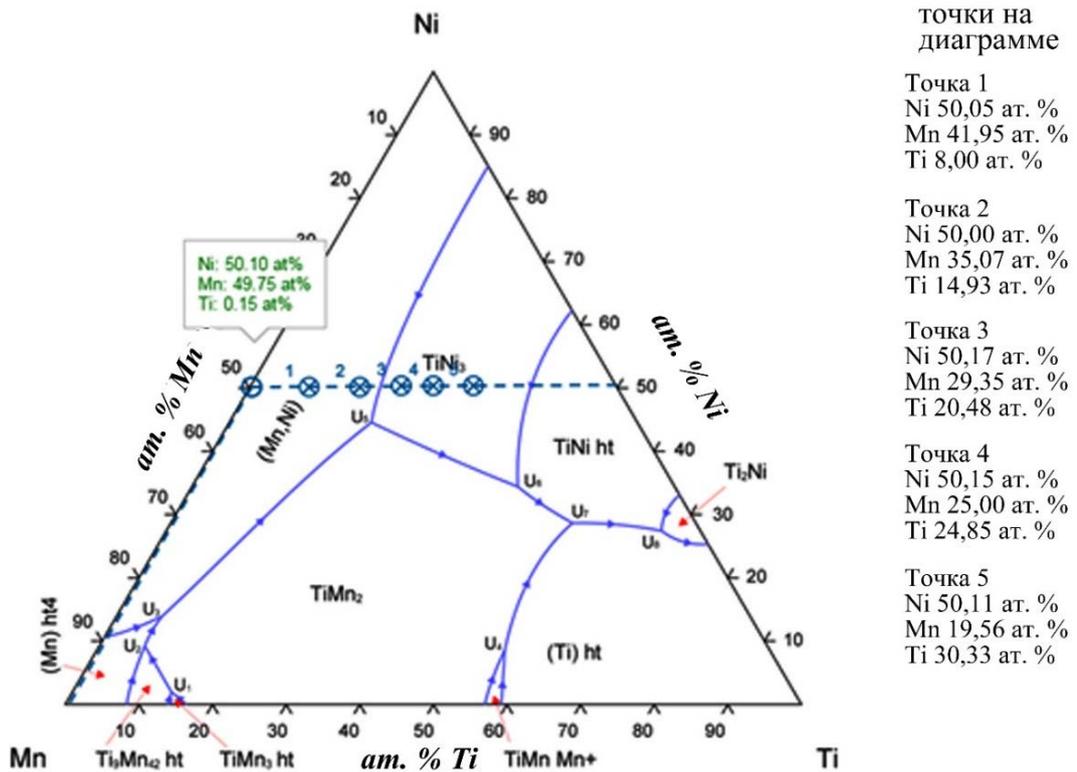


Рисунок 1.23 – Тройная фазовая диаграмма системы Ni-Mn-Ti в проекции ликвидуса [112].

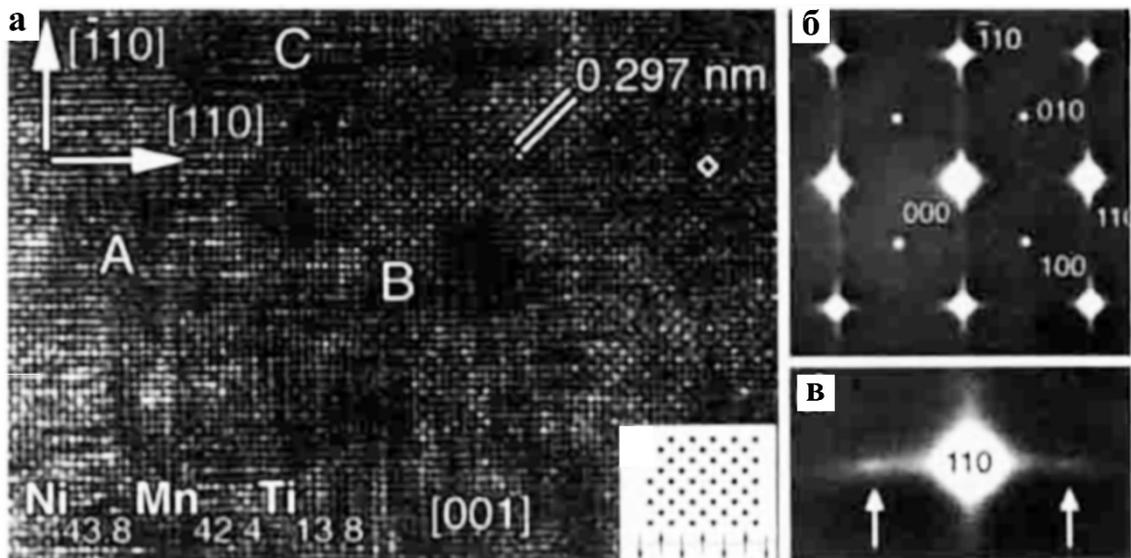


Рисунок 1.24 – Электронномикроскопическое изображение прямого разрешения предпереходных искажений кристаллической решетки B2 в сплаве $\text{Ni}_{43,8}\text{Mn}_{42,4}\text{Ti}_{13,8}$ (а), схематическое изображение периодического сдвига (вставка на а), электроннодифракционные картины диффузного рассеяния в направлении $\langle 110 \rangle$ и сателлитов вблизи рефлексов типа 110 в данном направлении (б, в) [88].

Наличие наномодуляции смещений атомов в доменах также видно на изображениях микродифракции электронов (рисунок 1.24, в). Более того, на рисунке 1.24, г сателлит на диффузной полосе в направлении $\langle 110 \rangle$ показывает предпочтительную длину волны при искажении. Периодичность может быть рассчитана из измерений положения сателлита и соответствующих отражений Вульфа-Бреггов. На первый взгляд, присутствуют несовпадения между изображением структуры и микродифракции. Более того, на изображении показана периодичность в 4 плоскости $(110)_{B2}$, при этом сателлит расположен скорее на $1/5$ части расстояния в направлении 110 . По мнению авторов, разница может быть объяснена небольшими искажениями (примерно в 2 нм), из чего следует, что влияние антифазности модуляций на стыках соседних доменов приводит к некому усредненному положению дифракционных сателлитов. В результате сателлит может смещаться в сторону больших длин волн [88].

Легирование алюминием. Интерметаллические сплавы в последнее время заинтересовали исследователей не только для конструкционных, но и различных функциональных применений. Сплавы на основе системы Ni-Al с кристаллической решеткой ОЦК могли бы служить специфическим примером таких сплавов; они подходят как материалы с высокотемпературными ЭПФ, но проблемой является их термическая нестабильность, а, следовательно, и нестабильность ТМП и ЭПФ. Область существования ОЦК (B2)-фазы в них достаточно широкая (рисунок 1.25). Было обнаружено, что добавление Mn к NiAl повышает температуру M_s перехода $B2 \rightarrow 2M$ и это открывает возможности создания сплавов с ЭПФ, которые могут работать в температурном интервале от 370 К до 970 К [90].

На рисунке 1.25 представлены двойные фазовые диаграммы, составляющие диаграммы тройной системы Ni-Mn-Al [113]. На диаграмме Mn-Al видно, что область неупорядоченного ОЦК δ -Mn занимает широкую область составов и температур. Показано, что однофазные области ОЦК (β и δ -Mn) расширяются с увеличением марганца и повышением температуры.

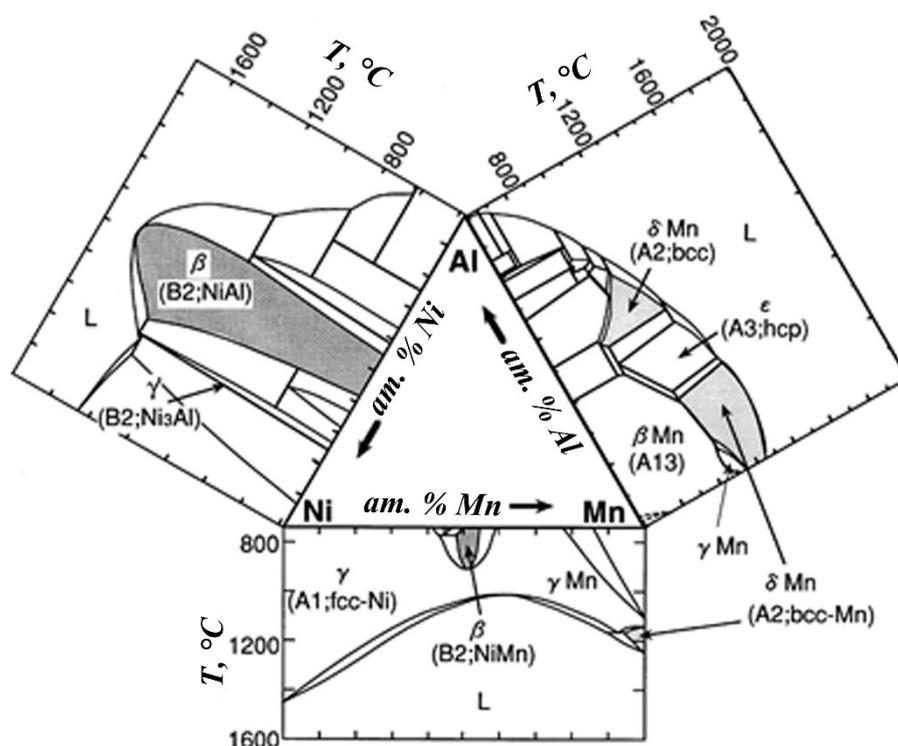


Рисунок 1.25 – Фазовая диаграмма двойных систем, составляющий систему Ni-Mn-Al [113]

В диссертационной работе нами для исследования было выбрано квазибинарное сечение тройной фазовой диаграммы Ni-Mn-Al с фиксированным содержанием никеля 50 ат. %. Разрез тройной диаграммы для данной системы сплавов показан жирной линией на рисунке 1.26.

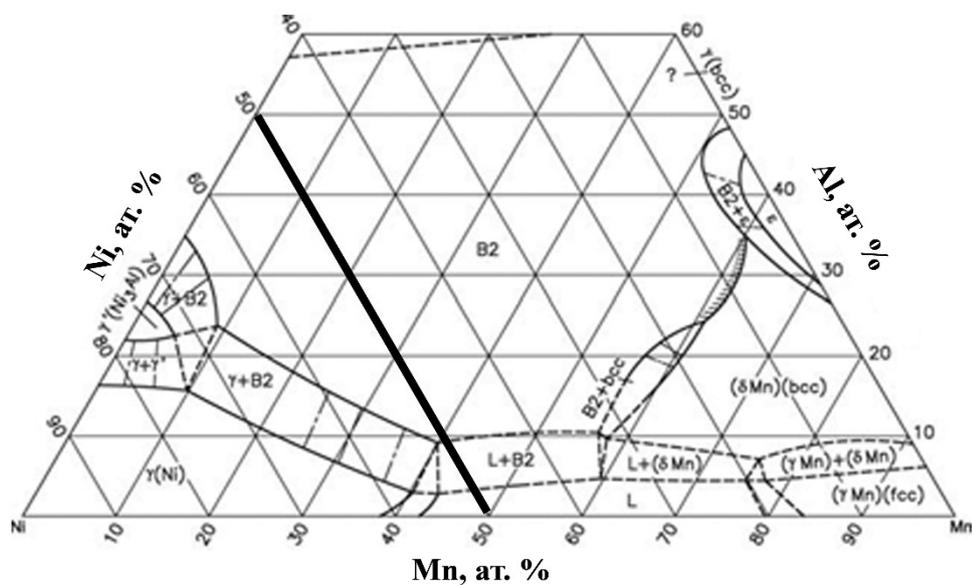


Рисунок 1.26 – Изотермическое сечение при 1100 °C тройной фазовой диаграммы системы Ni-Mn-Al [90]

На рисунке 1.27 представлено исследуемое квазибинарное сечение тройной фазовой диаграммы. Показано, что добавки алюминия значительно расширяют область существования β (B2)-фазы сплава NiMn. На диаграмме представлена область существования Θ (L1₀)-фазы при температурах ниже 700 К при легировании до 5 ат. % Al.

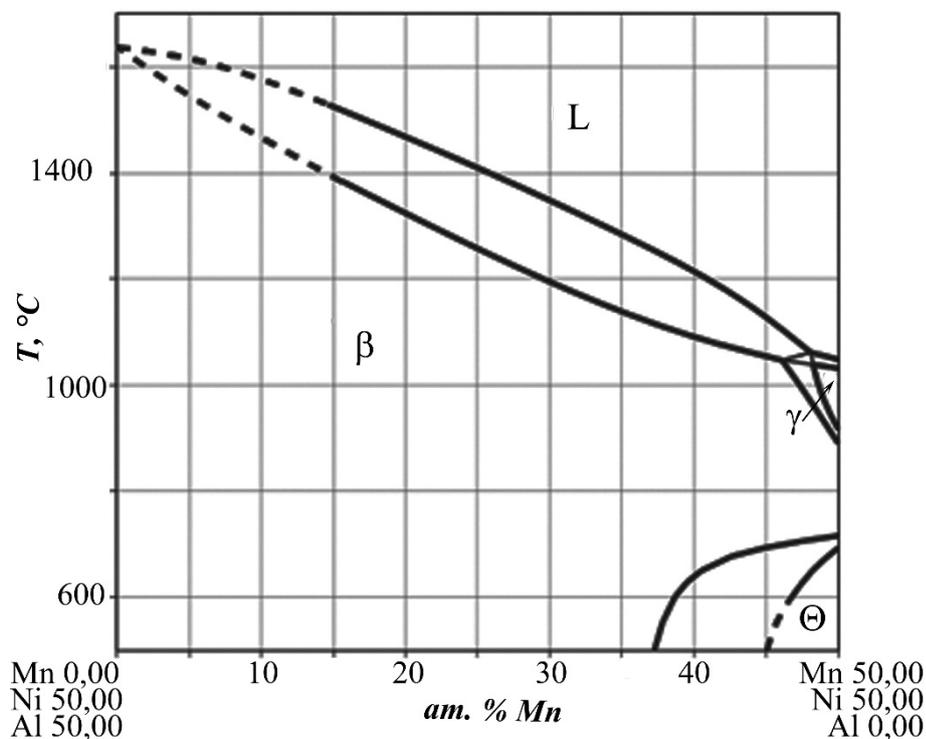


Рисунок 1.27 – Область фазовой диаграммы квазибинарного сечения NiMn-NiAl [89]

В сплавах, стехиометрия которых приближается к типу Ni₂MnAl, B2-сверхструктура при определенных условиях переходит в сверхструктуру более высокого ранга L2₁ (рисунок 1.28). B2 фаза может быть получена в Ni₂MnAl отжигом при 950 К с последующей закалкой при комнатной температуре. Однако достаточно сложно достичь однофазное состояние L2₁, поскольку процесс упорядочения требует длительного времени отжига (более 30 суток) при температурах около 650 или 700 К, при которых диффузионная кинетика относительно медленная по сравнению с необходимой для стабилизации L2₁-фазы. Это позволяет сохраняться при комнатной температуре метастабильной B2-фазе. Объемная доля L2₁-фазы напрямую зависит от размера зерна сплава. Тем не менее, отжиг монокристалла в тех же условиях привел к упорядоченному L2₁-состоянию не более 10 % сплава [28].

Асет и др. [74, 98, 99], используя рентгеноструктурный фазовый анализ и магнитные измерения, доказали, что вполне реально существование фазовой смеси (L2₁ + B2). Смесь также объединяет ферромагнитные и антиферромагнитные области, температуры Кюри и Нееля

которых близки (рисунок 1.28). Существование ферромагнитной фазы косвенно доказывают калориметрические измерения.

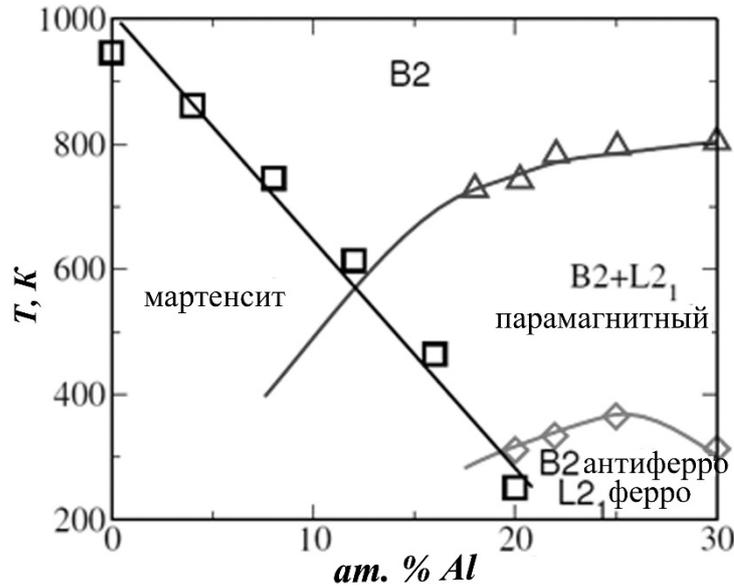


Рисунок 1.28 – Фазовая диаграмма системы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$, предложенная в [74, 108]

Кайнума [91], Морито [73], Инноэ [93] установили, что кристаллическая структура сплавов системы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ упакована по длиннопериодному типу: $10M$ ($5R$, $(32)_3$) (рисунок 1.12) для сплавов с содержанием алюминия $19 \leq y \leq 20$, $14M$ ($7R$, (52)) для сплавов $y \leq 17$. Для сплавов $17 \leq y \leq 19$ обнаружено несколько мартенситных фаз. Данные, полученные методом ДСК, отражены на фазовой диаграмме (рисунок 1.29) [93].

На рисунке 1.30 представлено электронномикроскопическое изображение микроструктуры и микроэлектронограммы сплава $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{Al}_{17}$. Анализ рисунка показал, что данный сплав находился в двухфазном состоянии. Из расшифровки электронограмм следует, что светлые пластины упорядочены по типу $2M$, а темные полосы принадлежат $14M$ -фазе. Анализ прямого разрешения темных областей показал, что атомные плоскости упакованы по типу $(\bar{5}2)$, соответствующая $14M$ -мартенситу (рисунок 1.31).

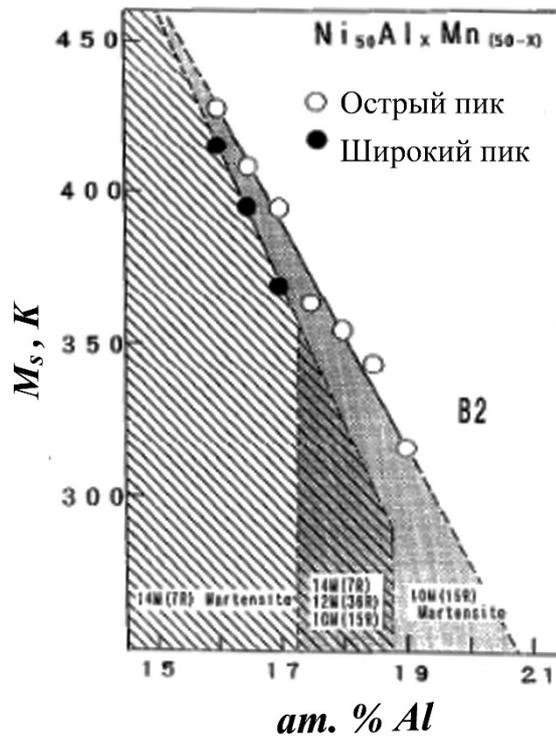


Рисунок 1.29 – Фазовые диаграммы системы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$, предложенные в [28, 73]

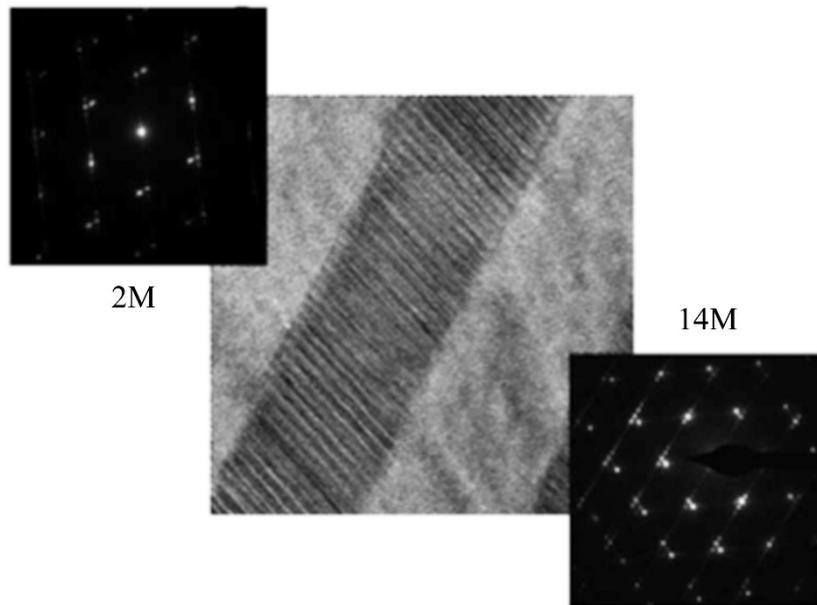


Рисунок 1.30 – Изображение микроструктуры сплава $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{31}\text{Al}_{17}$ и электроннограммы, полученные от темных и светлых областей пластины.

Ширина мартенситной пластины около 20 нм [34]

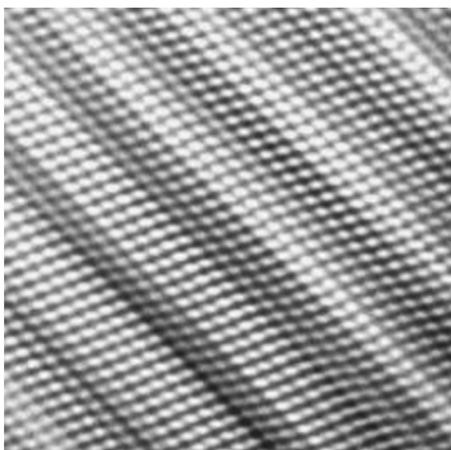


Рисунок 1.31 – Прямое разрешение темной области пластины мартенсита на рисунке 1.30.

Размер изображения 6×6 нм [34]

Стехиометрические сплавы Ni_2MnAl остаются стабильными, не испытывая МП вплоть до криогенных температур. Вместе с тем, МП реализуется уже при небольших отклонениях от этого состава. Механические свойства данных сплавов более благоприятны, чем свойства хрупкого поликристаллического соединения Ni_2MnGa прецизионного состава.

Легирование галлием. Известно, что для стабилизации В2-фазы к сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ добавляют галлий. Помимо этого, понижается температура антиферромагнитного упорядочения (T_N), а сильнолегированные сплавы при комнатной температуре находятся в ферромагнитном состоянии [48, 57, 65, 81, 85 – 87, 101, 109].

После обнаружения Уллакко и др. в 1996 г. магнитноиндуцированной деформации в сплаве Ni-Mn-Ga значительно увеличился интерес к исследованию сплавов с ферромагнитным ЭПФ [114]. Ферромагнитный эффект памяти формы (ФЭПФ) установлен также в сплавах Fe-Pd , Fe-Pt , Ni-Mn-Al , Ni-Co-Ga , Ni-Co-Al и Ni-Fe-Ga [85]. В таких сплавах с ФЭПФ как Ni-Mn-Ga энергия магнитокристаллической анизотропии больше энергии движущей границы. Поэтому приложение внешнего магнитного поля может обеспечить движение доменных границ для того, что бы повернуть ось легкого намагничивания параллельно направлению поля. Это явление называется *деформацией, наведенной магнитным полем*. Сообщалось, что для 14М-мартенсита деформация может достигать 9,4 % [85]. МП, вызванные внешним магнитным полем, впервые были изучены В.Д. Садовским [118], Т. Какешитой [65], и др. на множестве ферромагнитных сталей и сплавов на основе железа, таких как Fe-Ni , Fe-Pt и Fe-Ni-Co-Ti . Тем не менее для того, что бы повысить температуру начала перехода (M_s) даже на пару градусов требуются очень сильные магнитные поля. Значительное количество работ посвящено исследованию магнитных свойств сплавов системы Ni-Mn-Ga [48, 54, 57, 65, 81, 85 – 87, 101, 109], значительно меньше – их микроструктуре и физико-механическим свойствам [71, 72, 75, 76, 86, 120].

ФЭПФ существенно зависит от кристаллографической структуры в мартенситном состоянии, и имеется несколько зависимых от структуры стадий в сплавах системы Ni-Mn-Ga. Эти сплавы обладают кубической кристаллической решеткой $L2_1$ в аустенитном состоянии, демонстрируют последовательность промежуточных мартенситных состояний, появляющихся при температурах ниже M_s , со степенью тетрагональности $c/a < 1$, а также немодулированные тетрагональные структуры со степенью тетрагональности $c/a > 1$ [64]. Сплавы Гейслера типа Ni_2MnGa из неупорядоченной ОЦК-фазы (A2) при замедленном охлаждении переходят в частично упорядоченную промежуточную B2-фазу, в которой атомы никеля занимают углы кубической ячейки, а атомы марганца и галлия распределены случайным образом по центрам кристаллических решеток. Затем при дальнейшем охлаждении происходит упорядочение в $L2_1$ -фазу, в которой атомы Ni занимают ту же подрешетку, а другие атомы занимают центральные позиции таким образом, что ближайший соседний атом того же сорта находится через одну ячейку. Переход $B2 \rightarrow L2_1$ в сплаве Ni_2MnGa происходит при температуре около 1070 К.

На рисунке 1.32 представлено схематическое изображение структуры фазы $L2_1$ и ее трансформации по схеме Бейна при МП. Если состав сплава отличается от стехиометрического (Ni_2MnGa) и испытывает МП, то мартенситные фазы могут иметь как немодулированную тетрагональную, так и длиннопериодную модулированную кристаллическую структуру. При малых концентрациях галлия $L2_1$ переходит в тетрагональную фазу $L1_0$, что также может быть описано с помощью деформации решетки по схеме Бейна. В таком случае ось c элементарной ячейки больше оси a , как показано на рисунке 1.32. В рамках схемы Бейна могут быть рассмотрены, как и немодулированная $L1_0$, различные модулированные фазы при более высоких концентрациях галлия [65, 71, 75 – 77, 120].

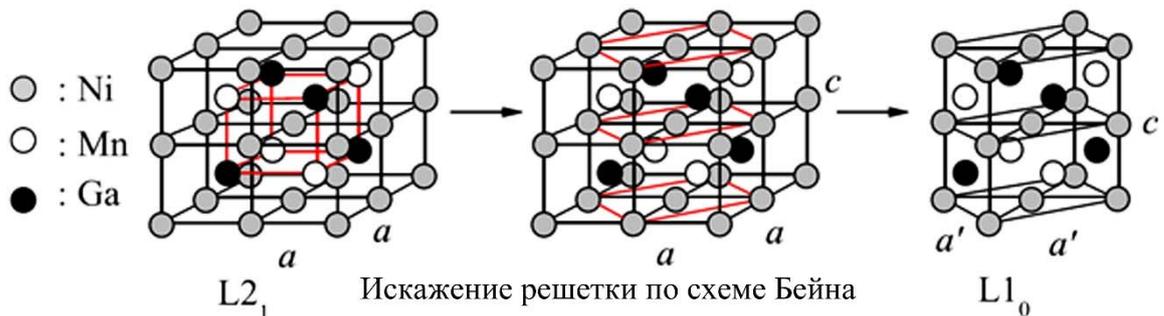


Рисунок 1.32 – Аустенитная $L2_1$ и немодулированная $L1_0$ кристаллические решетки сплава типа Гейслера Ni_2MnGa . Серым цветом обозначен никель, белый – марганец, черный – галлий.

В $L2_1$ атомы никеля занимают углы элементарной ячейки, а атомы марганца и галлия расположены в объемноцентрированных позициях. Кристаллическая решетка $L1_0$ формируется из

$L2_1$ в новом периодическом порядке. Атомы никеля и галлия также занимают объемноцентрированные позиции [75 – 77].

В сплавах системы $Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$ обнаружено 2 типа модулированных фаз: орторомбическая 10М (пятислойная) и моноклинная 14М (семислойная). Эти модулированные кристаллические решетки, сформированные сдвигом плоскостей (110) вдоль направления $[1\bar{1}0]$, показаны на рисунке 1.33. Также кристаллическая решетка может быть описана как длиннопериодная укладка плоскостей плотнейшей упаковки (110) [75 – 77].

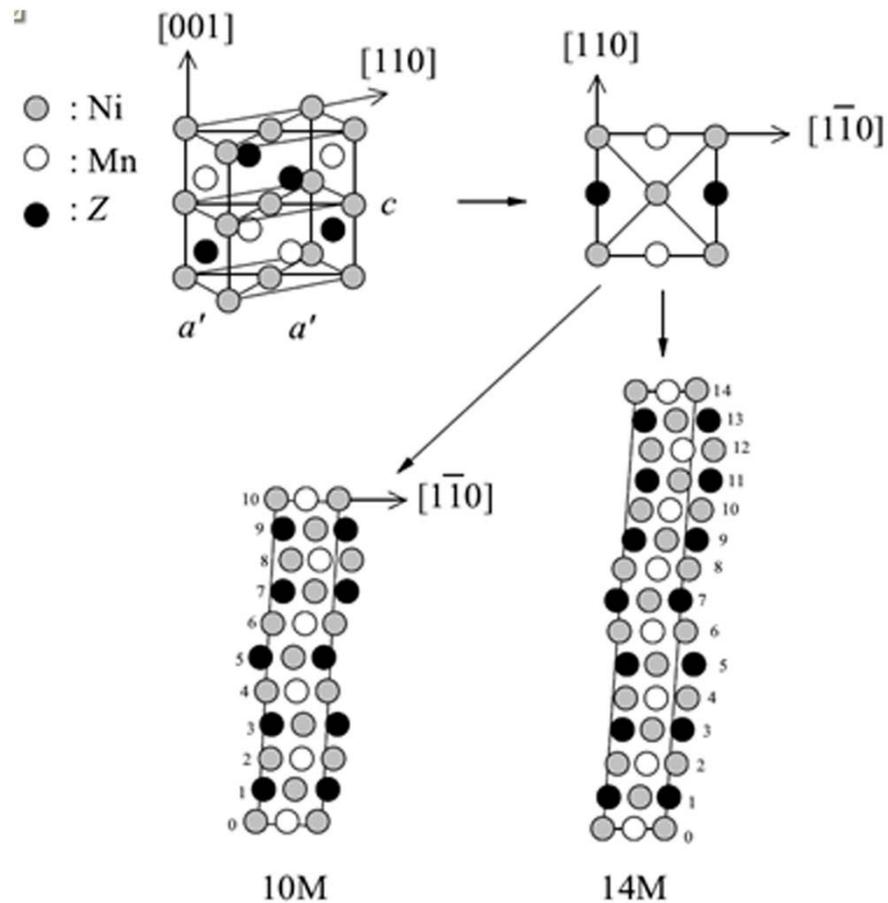


Рисунок 1.33 – Модулированные структуры 10М и 14М, наблюдаемые в сплавах системы Ni-Mn-Ga [75 – 77].

В большом количестве работ показано, что нестехиометрические сплавы системы Ni-Mn-Ga испытывают ферромагнитное упорядочение как в аустенитном (T^A_C), так и в мартенситном состоянии (T^M_C), что, как и ТМП, зависит от химического состава сплава, т.е. электронной концентрации e/a (рисунок 1.34). Выше T^A_C система находится в парамагнитном состоянии. При повышении электронной концентрации (понижении содержания галлия) ферромагнитное обменное взаимодействие ослабевает и в итоге совсем исчезает. Температуры ТМП зависят от электронной концентрации: чем выше e/a , тем раньше происходит мартенситный переход.

Фазовый состав при комнатной температуре также зависит от e/a : при низком содержании третьего компонента мартенсит имеет немодулированную кристаллическую решетку $L1_0$.

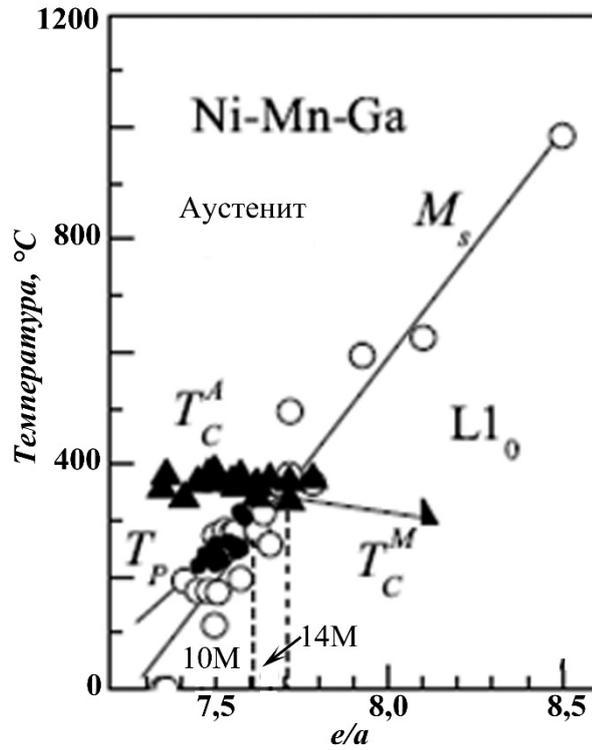


Рисунок 1.34 – Фазовая диаграмма системы Ni-Mn-Ga. Треугольниками и кругами представлены температуры магнитного и мартенситного переходов, соответственно. Кристаллическая решетка меняется в зависимости от состава. Различные фазовые области отделены штриховыми линиями [77].

1.6 Постановка задачи исследования

Из анализа представленных в литературном обзоре данных следует, что к моменту постановки и выполнения диссертационной работы были получены и исследованы различные сплавы на основе никелида титана, никелида алюминия, никелида марганца, как бинарные, так и трехкомпонентные, легированные рядом химических элементов и способные испытывать термоупругие мартенситные превращения. На отдельных сплавах были продемонстрированы их способность к проявлению эффектов памяти формы, наличие в них предмартенситных явлений, определены основные структурные особенности мартенситных фаз, их структурные типы, микроморфология, возможности той или иной системы легирования.

Установлено, что данные атомноупорядоченные интерметаллические сплавы на никелевой основе образуют особый класс интеллектуальных материалов с термо-, баро- и магнитоуправляемой памятью формы, а некоторые сплавы никелида титана нашли и широкое практическое применение.

Вместе с тем, оставались мало изученными роль и принципы комплексного легирования такими элементами, например, как алюминий, титан, галлий при прецизионном квазибинарном замещении ими марганца в бинарном соединении $Ni_{50}Mn_{50}$, влияние отклонения от квазибинарной стехиометрии в данных тройных сплавах, и их концентрационные и температурные зависимости структурных и магнитных фазовых превращений и физико-механические свойства.

В связи с этим, в настоящей диссертационной работе было поставлено и выполнено комплексное систематическое исследование ряда перспективных трехкомпонентных сплавов, близких к квазибинарным композициям $NiMn - NiTi$, $NiMn - NiAl$, $NiMn - NiGa$.

2 Материалы и методы экспериментальных исследований

2.1 Исследуемые материалы

Для исследования после предварительной аттестации выплавленных слитков были выбраны четыре группы сплавов различного химического состава:

- 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. %). Всего было изучен 23 сплава.

Все тройные сплавы синтезировали методом замещения марганца третьим компонентом. При этом отклонение химического состава от стехиометрического допускалось не более чем на $\pm 0,1$ ат. %.

Как уже отмечалось в главе 1, в данных сплавах реализуются не только диффузионно контролируемые, но и, прежде всего, бездиффузионные мартенситные превращения, в результате которых формируются разнообразные аустенитные и мартенситные фазы.

Модельные сплавы синтезировали в отделе прецизионных сплавов ИФМ УрО РАН из высокочистых компонентов: электролитического никеля и марганца (чистотой 99,99%), йодидного титана (99,8 %), алюминия (99,99 %) и галлия (99,9999 %). Сплавы выплавляли методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного аргона. Для гомогенизации сплавы подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом в вакууме при температуре 1173 К. Слитки разрезали на электроискровом станке на пластины, которые затем подвергали отжигу в состоянии β (B2)-фазы при температуре 1073 К или 1173 К в течение 30 мин (сплавы бинарные и легированные титаном и алюминием) или в течение от 6 до 30 ч (сплавы, легированные галлием) с последующей закалкой в воду или замедленным охлаждением (около 100 К/час).

Аттестацию химического состава на шлифах проводили на растровом электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus, оборудованном рентгеновским энергодисперсионным анализатором фирмы EDAX и системой EBSD (ДОРЭ) для структурного и текстурного анализа.

Вначале устраняли микрорельеф от электроискровой резки механической шлифовкой на тонкой наждачной бумаге вручную, или на шлифовально-полировальном станке MetaServ 250 с полуавтоматической насадкой Vector LC 250 [121]. Электрохимическое травление с целью

устранения механического наклепа и электрополировку сплавов производили в хлорно-уксусном электролите (80 % - уксусная кислота CH_3COOH , 20 % - хлорная кислота HClO_4) при температуре от плюс 2 до плюс 5 °С и напряжении от 12 до 15 В в течение от 10 до 20 с в зависимости от площади поверхности образца. Катод был выполнен из титановой фольги.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии в виде дисков диаметром 3 мм вырезали на устройстве Model 170 Ultrasonic Disk Cutter [122], после этого в образцах формировали ямки на устройстве Model 200 Dimpling Grinder [123]. Фольги для ПЭМ готовили электролитически или методом ионного травления до образования отверстий на установке Fischione Model 1010 Ion Mill [124].

2.2. Методики экспериментального исследования

Для исследования структуры, фазового состава и мартенситных превращений были выбраны методы рентгеновского структурного и фазового анализа (РСФА) [125,126], электронной микроскопии просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) [125 – 130], фрактография, ДОРЭ-анализ [130], дюротрия [131 – 133], дилатометрия [134], резистометрия [135] и измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости [136].

2.2.1 Рентгенодифрактометрический анализ. РСФА проводили на аппарате ДРОН-3М в медном излучении $\text{Cu } K_\alpha$, монохроматизированным графитовым кристаллом. Выбор излучения обусловлен большой мощностью трубки с медным анодом, незначительной величиной фона при данной длине волны $\lambda = 0,15418 \text{ нм}$ ($1,54178 \text{ \AA}$), обеспечивающей возможность регистрации как мало-, так и высокоугловых структурных и сверхструктурных рефлексов. Для работы применяли режим работы аппарата 40 кВ, 30 мА.

Образцы исследовали после закалки при комнатной температуре, а также в высокотемпературной камере ГПВТ-2000 (установка высокотемпературная дифрактометрическая, позволяющая проводить исследования образцов в виде порошков или шлифов с рабочей поверхностью до $15 \times 12 \text{ мм}^2$ при температурах от 300 до 1500 К в вакууме или на воздухе). Заданную температуру обеспечивало автоматическое регулирование в пределах 2 °. Съемку исследуемых образцов производили с нагревом до температуры 1100 К и последующим охлаждением через каждые 10 К.

Дифрактограммы снимали в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ с шагом $0,5^\circ$. Аппаратурная погрешность при этом не превышала половину цены деления. Регистрация данных выполнялась в автоматическом режиме путем ввода данных в компьютер. Программное обеспечение компьютера позволяет с высокой степенью точности определить значения максимальной и интегральной интенсивностей брегговских отражений, их относительное уширение.

Температуры мартенситного превращения определяли по появлению отражений мартенситной фазы и исчезновению отражений В2-аустенитной фазы. Вычисляли среднеквадратичные смещения атомов $\langle U_s^2 \rangle_{\text{рент}}$ и температуру Дебая Θ_D в зависимости от температуры, следуя методикам, описанным в [16, 137, 138].

2.2.2. *Электронно-микроскопические исследования.* Электронно-микроскопическое изучение выполняли на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200CX (производства JEOL), Tecnai G² Twin (FEI), CM 30 Super Twin (Phillips) и сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 (FEI), оборудованном системами EDS и ДОРЭ. Использовали оборудование отдела электронной микроскопии ЦКП "Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов" ИФМ УрО РАН.

ПЭМ исследования проводили в режимах светлого и темного полей. Для идентификации фаз использовали метод микродифракции от выбранного участка. Основными задачами ПЭМ являлись:

- исследование структуры фаз (аустенита, мартенсита) и дефектов кристаллического строения – дислокаций, дефектов упаковки, двойников, границ зерен и субзерен и др.;
- изучение в гетерофазных сплавах частиц вторых фаз – карбидов, нитридов, интерметаллидов, окислов и т.д.

Для наблюдения на ПЭМ изображении дефектов кристаллического строения необходимо возникновение на них дифракционного контраста. Контраст на ПЭМ изображении обусловлен различием в интенсивности пучков электронов, выходящих из соответствующих точек нижней поверхности просвечиваемого образца и проходящих через отверстие апертурной диафрагмы объективной линзы.

Основной вклад в контраст на электронно-микроскопическом изображении тонких прозрачных для электронов кристаллов вносит упругое когерентное рассеяние электронов, проходящих через образец. Неупруго рассеянные электроны создают диффузный фон, что ухудшает качество изображения и ограничивает толщину образца (100 – 200 нм), который можно изучать на просвет [127, 129].

Когерентное упругое рассеяние электронов в кристаллах в основном обуславливает дифракционный контраст на светло- или темнопольном изображении, созданном одним пучком (соответственно, прямым или дифрагированным), проходящим через отверстие апертурной диафрагмы.

На светлопольном изображении темными будут те участки, где благодаря точному выполнению условия дифракции интенсивность всех дифрагированных пучков велика и наблюдается дефицит электронов в пучке малой интенсивности, распространяющемся вдоль оптической оси. Светлыми будут участки, где нет точного выполнения условия Вульфа-Брэггов

$2d \sin \theta = n\lambda$ и интенсивность дифрагированных пучков минимальна, а пучок, распространяющийся вдоль оптической оси, имеет максимальную интенсивность.

Для изучения объектов, содержащих кристаллы различных фаз используют режим темнопольного изображения в ПЭМ. Так, с помощью темнопольной методики можно идентифицировать на изображении кристаллы различных фаз: как правило, одновременно «светящиеся» в одном рефлексе кристаллы принадлежат к одному типу структуры.

Так как углы Вульфа-Брэггов для дифракции электронов на металлах малы (около $0,5^\circ$), то велика вероятность, что при любой ориентировке кристалла падающий пучок будет отражаться от какого-либо семейства плоскостей под углом θ . Поэтому в некоторых областях объекта электроны будут дифрагировать слабо, а в местах точного выполнения условия Вульфа-Брэггов – дифрагировать сильно, что приводит к изменению контраста. Это позволяет легко наблюдать дефекты кристаллического строения: зерна, субзерна, выделения вторых фаз двойники, дислокации и т.д., благодаря различию их локальной ориентировки к падающему лучу. [129].

Изображения на микроскопах CM 30 Supertwin и Tescnai G² 30 получали при ускоряющем напряжении до 300 кВ и при увеличении до 1 млн. крат. Давление воздуха в камерах микроскопов – от 0,4 до 0,8 МПа (от 4 до 8 бар). Максимальное ускоряющее напряжение микроскопа JEM 200 CX – 200 кВ. На данных микроскопах исследования проводятся в режиме светлого и темного полей, а также дифракции электронов от выбранного участка. Tescnai G² 30 также оборудован приставкой для энергодисперсионного химического анализа EDAX. При этом сечение зонда пучка электронов составляет от 2 до 10 нм.

Метод РЭМ был использован для изучения микроструктуры поверхности объемных образцов, их химического (элементного) микроанализа и текстурно-структурного анализа. Растровый электронный микроскоп, формирующий информацию на отражение от объемного образца, состоит из трех основных частей: источника питания, электронно-оптической колонны с камерой образцов и коллектором электронов, а также системы индикации изображения.

РЭМ работает при напряжениях от 15 до 30 кВ, так как такой диапазон обеспечивает оптимальное разрешение. Важным узлом в камере образцов является детектор эмитированных электронов.

Изображение объекта в РЭМ может быть сформировано на мониторах персональных компьютеров, один из которых предназначен для визуального наблюдения, а второй, имеющий иные характеристики и работающий в других режимах сканирования, - для фотографического воспроизведения. Блок визуального наблюдения используется в тех случаях, когда необходимо быстро выбрать нужную область поверхности и определить увеличение, информативность и качество изображения данного образца. При этом нет необходимости в большом числе строк в кадре и строгом соблюдении соотношения между шириной строк и диаметром зонда, а также в

том, чтобы при использовании диаметра электронного зонда и увеличении разрешались самые тонкие локальные неоднородности поверхности. Под действием электростатического поля траектории низкоэнергетических вторичных электронов отклоняются, обеспечивая большой телесный угол сбора вторичных электронов, в том числе из затененных участков (глубоких впадин на поверхности и т.д.). Это позволяет выявлять больше деталей на поверхности и определяет получение полутонов на изображениях во вторичных электронах.

Топографический контраст обусловлен изменением интенсивности эмиссии вторичных электронов и коэффициента отражения для отраженных электронов, угла наклона элемента поверхности к первичному пучку. Характерная черта топографического контраста в РЭМ – повышенная яркость изображения острых вершин и выступов рельефа (краевой эффект), вызванная увеличением выхода электронов с этих участков. Снижение разрешающей способности и потеря отдельных деталей изображения усугубляются при этом за счет более эффективного улавливания коллектором электронов, вылетающих из выступов рельефа.

Существует очевидное сходство изображений, получаемых в световом и растровом микроскопах (при использовании отраженных электронов впадины кажутся темными, выступы светлыми и отбрасывающими тени), несмотря на существенные различия в природе и механизме формирования контраста.

Топографический контраст активно используется для фрактографических исследований, т.е. для изучения картины и характера разрушения на поверхности излома образца.

Композиционный контраст возникает при сканировании электронным зондом объектов с локальными изменениями химического состава при изменении коэффициентов вторичной эмиссии и отражения электронов. Эффективность отражения зависит от атомного номера мишени сильнее, чем эмиссия вторичных электронов, поэтому использование отраженных электронов в этом случае предпочтительнее. С увеличением атомного номера элемента, бомбардируемого первичными электронами, коэффициент отражения электронов растет, поэтому места, обогащенные более тяжелыми элементами, отражают больше электронов и выглядят на изображении более светлыми. Из-за низкой интенсивности потока отраженных электронов этот режим используется сравнительно редко, однако в определенных случаях с его помощью можно получить значительную информацию.

РЭМ Quanta 200 оборудован рентгеновским элементным микроанализатором фирмы EDAX. Основная идея метода электронного зонда состоит в том, что пучок электронов диаметром около 0,5 мкм падает на поверхность образца и, взаимодействуя с его атомами, генерирует рентгеновское излучение. Измеряя длину волны и интенсивность этого излучения, можно определить, какие элементы присутствуют в образце и каковы их концентрации.

Видимая площадь, в пределах которой происходит генерация рентгеновских лучей, может значительно превосходить площадь поперечного сечения падающего электронного пучка, поскольку электроны способны преодолевать в образце довольно большие расстояния, прежде чем они, взаимодействуя с атомами, возбуждают рентгеновские лучи. Область возбуждения рентгеновского излучения не менее чем в три раза превышает размеры зонда и зависит от ряда факторов (рабочего напряжения, потенциала возбуждения серии, атомного номера материала образца и его плотности).

Метод *дифракции обратнорассеянных электронов* (ДОРЭ) становится все более популярным для исследования ориентации кристаллитов микроструктуры сплавов. Микроскоп Quanta 200 Pegasus так же оборудован приставкой ДОРЭ- анализа.

Для получения ДОРЭ-изображений полированный образец на предметном столике в камере РЭМ наклоняют под углом около 70° по отношению к горизонтали. Электронный зонд направляют в интересующую точку на поверхности образца. Упругое рассеяние падающего пучка вынуждает электроны отклоняться от этой точки непосредственно ниже поверхности образца и «налетать» на кристаллические плоскости со всех сторон. В тех случаях, когда удовлетворяется условие дифракции Вульфа-Брэггов для плоскостей решетки кристалла, образуются по 2 конусообразных пучка дифрагированных электронов для каждого семейства кристаллических плоскостей. Эти конусы электронов можно сделать видимыми, поместив на их пути фосфоресцирующий экран, а вслед за ним высокочувствительную камеру для наблюдения (например, цифровую CCD камеру). Там, где конусообразные пучки электронов пересекаются с флуоресцентным экраном, они проявляются в виде тонких полос, называемых полосами Кикучи. Каждая из этих полос соответствует определенной группе кристаллических плоскостей. Результирующие картины ДОРЭ состоят из множества полос Кикучи. С помощью специальных компьютерных программ автоматически определяется положение каждой из полос Кикучи, производится сравнение с теоретическими данными о соответствующей кристаллической фазе и вычисляется трехмерная кристаллографическая ориентация.

Это наиболее распространенный подход в анализе образцов методом ДОРЭ. Электронный зонд последовательно перемещается по регулярной сетке точек, для каждой точки формируется картина ДОРЭ, компьютерная программа индицирует ее и сохраняет информацию об ориентации и фазовом составе. Полученная информация затем используется для реконструкции микроструктуры в виде ориентационных или фазовых карт, представляющих полную характеристику микроструктуры образца [130].

РЭМ Quanta позволяет получать изображения различных объектов с увеличением, превышающим 100 000 крат, с большим числом элементов разложения (пикселей). Прибор

предназначен для выполнения различных исследований с минимальными затратами времени на препарирование объектов, обеспечивая их наблюдение с исключительной глубиной резкости.

Микроскоп может работать в трёх режима вакуума в зависимости от вида изучаемых объектов. Высокий вакуум - режим, обычный для любого РЭМ. Два других режима - Низкого вакуума и режим Естественной среды (ESEM). При работе в этих режимах в колонне поддерживается высокий вакуум, а в камере объектов давление можно изменять в пределах от 13 до 4000 Па (от 0,1 до 30 Торр). Для этого в нее можно ввести водяной пар из резервуара (или другой газ по усмотрению пользователя) через специальный впускной патрубок. В режимах Низкого вакуума и Естественной среды можно изучать "газящие" или заряжающиеся объекты без напыления проводящего покрытия, что обычно необходимо для просмотра объектов в режиме высокого вакуума.

2.2.3. Дилатометрия. Это термоаналитический метод измерения расширения или сжатия материала, происходящих в образце в условиях программируемого воздействия температуры, [134]. Температурную зависимость коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) измеряли на кварцевом дилатометре DL-1500 RHP компании ULVAC-SINKU RIKO (Япония). Погрешность измерения КТЛР в интервале температур от 80 до 600 К не превышала $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Измерения были проведены в ИФМ УрО РАН В.А. Казанцевым, ст. н. с. лаборатории нейтронных исследований, при совместных исследованиях.

Коэффициент теплового расширения определяли на дилатометре DL 1500 RHP в интервале температур от 300 до 1100 К.

2.2.4. ДюрOMETрия. Определение твердости вдавливанием специального индентора является наиболее простым и распространенным видом механических испытаний материалов. Оно заключается в том, что в испытуемый материал под действием нагрузки, действующей определенное время, вдавливается индентор (наконечник) в форме шарика, конуса или пирамиды [131 – 133].

При испытании на твердость деформируется некоторый объем материала. Чем меньше прилагается нагрузка, тем меньше деформируемый объем, тем точнее выявляется распределение свойств материала.

При испытаниях на микротвердость размер отпечатка настолько мал, что появляется возможность определять твердость отдельных зерен или структурных составляющих материала. Поэтому определение микротвердости является важным методом физико-химического анализа материалов [131].

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3. Длина хода столика в каждом направлении составляет примерно 10 мм. Цена деления шкалы на микрометрических винтах равна 0,01 мм [133].

Для определения микротвердости применялся метод восстановленного отпечатка [132]. Согласно ГОСТ 9450-76 для четырехгранной пирамиды с квадратным основанием число микротвердости (HV) вычисляют по формуле:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F \cdot \sin d / 2}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2}, \quad (2.1)$$

где F – нормальная нагрузка, приложенная к индентору, Н,

S – условная площадь боковой поверхности отпечатка, мм²,

d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм

2.2.5. Резистометрия. Для определения температур начала и конца фазовых превращений, а так же величины температурного гистерезиса в сплавах систем Ni-Mn-Ti и Ni-Mn-Al применяли метод резистометрии, т.е. определяли температурную зависимость электросопротивления $\rho(T)$. Измерения проводили потенциометрическим четырехконтактным методом по схеме двойного моста при постоянном токе в интервале температур от 100 до 1170 К. Температуры структурных превращений были установлены по методу двух касательных, в соответствии с которым они определяются в точке их пересечения [135]. Изучение температурной зависимости электросопротивления сплавов проводили совместно с д-ром физ.-мат. наук, гл. науч. сотр. Н.И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Максимальная относительная погрешность, обусловленная в основном погрешностью определения геометрических размеров рабочего участка, не превышала 3 %.

2.2.6. Измерение магнитной восприимчивости. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности образцов выполнены с помощью СКВИД-магнетометра MPMS-SXL фирмы Quantum Design в температурном интервале от 70 до 350 К и диапазоне полей до 50 кЭ в отделе магнитных измерений ИФМ УрО РАН с погрешностью, не превышающей 1%. Температурную зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ образцов определяли индукционным методом в синусоидальном магнитном поле с амплитудой 1,2 кА/м и частотой 80 Гц. [136]. Измерения проводили совместно с канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., руководителем отдела магнитных измерений А.В. Королевым в ЦКП ИФМ УрО РАН. Магнитную восприимчивость определяли на установках MPMS и PPMS-9 фирмы Quantum Design. Погрешность χ не превышала 1 %.

2.2.7. Расчет концентрации свободных электронов. Важной характеристикой, определяющей степень легирования сплавов, является концентрация валентных электронов e/a , которая определяется количеством электронов на внешней не заполненной оболочке приходящихся на один атом. Для расчета электронной концентрации применяется формула (2.2) [41]:

$$e/a = C_A \cdot Z_A + C_B \cdot Z_B + C_D \cdot Z_D \quad (2.2), \text{ где}$$

C_A, C_B, C_D – концентрации элементов А, В и D, ат. %,

Z_A, Z_B, Z_D – количество внешних электронов.

2.2.8. *Расчет теоретического ресурса обратимой деформации* Теоретический (кристаллографический) ресурс обратимой деформации определяется максимальной деформацией кристаллической решетки при мартенситном превращении. С учетом различных особенностей структуры и ее изменений при мартенситном превращении используют разные методы оценки ресурса обратимой деформации, принимая в качестве такого ресурса следующие величины: максимальную деформацию решетки при мартенситном превращении в приближении монокристалла – превращение «монокристалл аустенита ↔ монокристалл мартенсита».

Деформацию решетки $\epsilon_i^{<uvw>}$ вдоль любого i -го направления из всего множества кристаллографических направлений $<uvw>$ рассчитывали как относительное изменение

расстояния между узлами кристаллической решетки, лежащими в данном направлении. где r_i^a – радиус-вектор в кубической системе отсчета, определяемый из соотношения:

$(r_i^a)^2 = (x_i^2 + y_i^2)a^2 + z_i^2c^2$, где a, b, c – параметры кубической решетки В2-аустенита, а r_i^m –

радиус-вектор в моноклинной системе, определяемый из соотношения:

$(r_i^m)^2 = x_i^2a^2 + y_i^2b^2 + z_i^2c^2 + 2x_i z_i ac \cdot \cos\beta$, где $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры решетки мартенсита

[139].

3 Кристаллоструктурные особенности мартенситного превращения в двойных сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$

В настоящей главе систематически изучены особенности фазового превращения $B2 \leftrightarrow L1_0$ в бинарных сплавах эквиатомном $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и близком к эквиатомному $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$, используя в том числе эксперименты *in situ* по непосредственному изучению структурных и фазовых изменений в широком интервале температур, в основном результаты данных исследований опубликованы в [27, 67, 68, 140].

3.1 Измерение физических свойств и определение критических температур мартенситного превращения

Измерения $\rho(T)$ показали, что исследуемые в данной работе сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ имеют два фазовых перехода. В соединении $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ первый протекает в интервале температур от 1100 до 1150 К и сопровождается снижением величины $\rho(T)$, а второй в интервале от 920 до 1020 К и сопровождается ростом $\rho(T)$ (рисунок 3.1). При нагреве, напротив, величина $\rho(T)$ с характерными температурными гистерезисами изменяется в противоположную сторону. По кривой $\rho(T)$ методом двух касательных были определены критические 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, которые составляют $M_s = 970$ К, $M_f = 920$ К; $A_s = 970$ К, $A_f = 1020$ К (таблица 3.1).

Измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) $\Delta L/L_0(T)$, выполненные на сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$, представлены на рисунке 3.2. Измерения были проведены 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. 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 (таблица 3.1). Объемный эффект превращения составил от $\pm 1,7$ до $\pm 1,8$ %. Сравнивая данные, полученные по измерениям $\rho(T)$ (рисунок 3.1) и $\Delta L/L_0(T)$ (рисунок 3.2), можно заключить, что температуры мартенситного перехода, установленные по этим зависимостям (см. таблицу 3.1), весьма удовлетворительно, в пределах оцениваемой в ± 5 К погрешности измерений, совпадают для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и близки с температурами для сплава $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$.

Таблица 3.1. 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 исследований	Температуры мартенситных превращений, 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
$Ni_{50}Mn_{50}$	$\rho(T)$	970	920	970	1020	50	0	50	100	50	0
	$\Delta L/L_0(T)$	960	940	970	990	20	10	20	50	30	30
$Ni_{49}Mn_{51}$	$\Delta L/L_0(T)$	940	930	990	1000	10	50	10	70	60	60

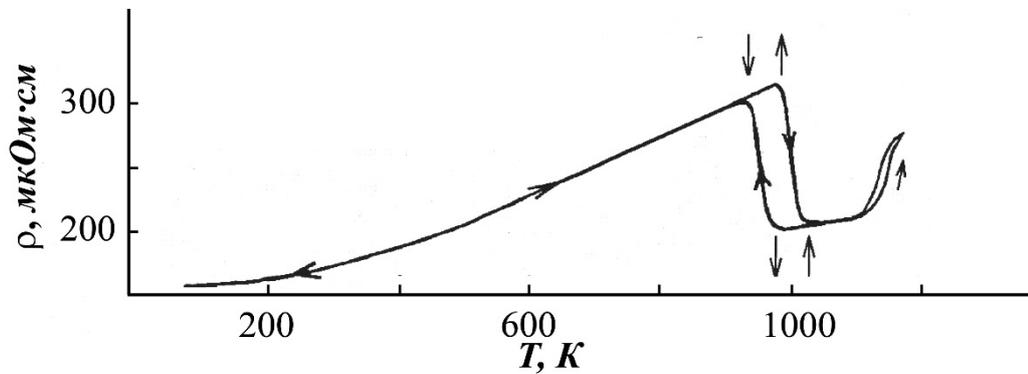


Рисунок 3.1 – Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ сплава $Ni_{50}Mn_{50}$ (в термоцикле измерений: комнатная температура, $RT \rightarrow 1170 \text{ К} \rightarrow RT \rightarrow$ температура кипения жидкого азота, $T_{ж.а.} \rightarrow RT$)

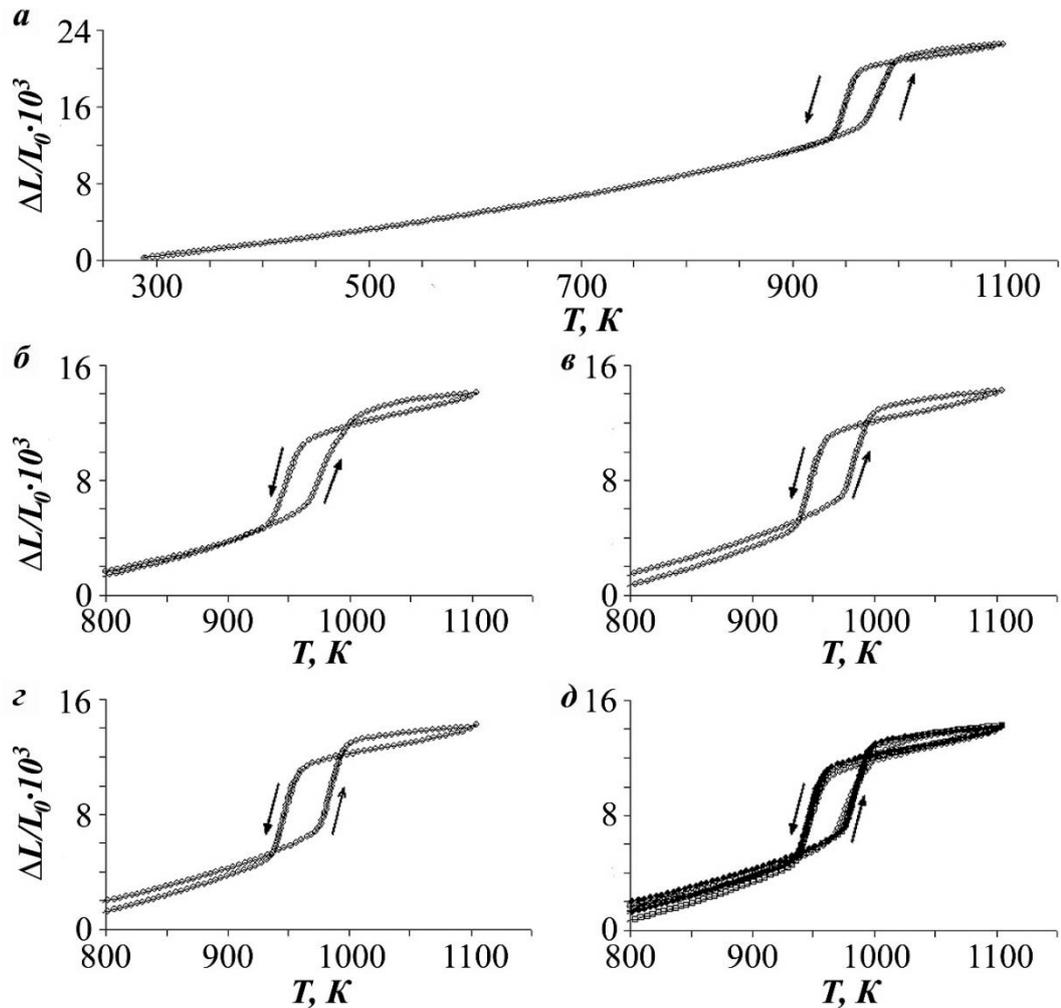


Рисунок 3.2 – Температурные зависимости линейного коэффициента расширения $\Delta L/L_0(T)$: сплав $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ (термоцикл $\text{RT} \rightarrow 1170 \text{ K} \rightarrow \text{RT}$) (а), сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (фрагменты кривых в термоцикле $800 \rightarrow 1100 \rightarrow 800 \text{ K}$ для трех образцов кубической формы взаимно ортогональных ориентаций (б, в, г) и их суперпозиция (д))

3.2 Исследование структуры и фазового состава сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$

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, $c/a = 0,94$ (рисунок 3.3). 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 $L1_0$ -структурой.

РФСА исследования *in situ* показали, что при нагреве от комнатной температуры до 1100 К сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ испытывает обратное превращение $L1_0 \rightarrow B2$. При температуре 1100 К он имеет B2-решетку с параметром элементарной ячейки $a_{B2} = 0,2988$ нм, а на рентгеновских

дифрактограммах идентифицируются только брэгговские отражения В2-фазы с острыми симметричными пиками (см. рисунок 3.4). При понижении температуры съемки происходит уменьшение интенсивности брэгговских отражений, в том числе линии $110_{В2}$, вплоть до температуры M_s . При M_s вначале фиксируется появление асимметричности формы пика (при 970 К), а затем и его расщепление $110_{В2}$ на два: $110_{В2}$ и 111_{L10} (950 К). Появление линии $111_{ГЦТ}$ и ряда других свидетельствует об образовании $L1_0$ -фазы. Охлаждение приводит к росту интенсивности линии 111_{L10} и исчезновению линии $110_{В2}$ ниже M_f (около 920 К), означая завершение фазового превращения $B2 \rightarrow L1_0$. При дальнейшем охлаждении в камере рентгеновского дифрактометра интенсивности брэгговских линий $L1_0$ – мартенсита испытывают рост (см. рисунок 3.4, линии 111_{L10} при 500 и 300 К).

Были определены параметры a и c мартенситной фазы $L1_0$ при различных температурах исследования и построена их температурная зависимость (рисунок 3.5, а – в). Установлено, что с понижением температуры величина a снижается, c , напротив, увеличивается, а их отношение, определяющее степень тетрагональности c/a , растет, изменяясь от 0,90 до 0,94. Таким образом, при охлаждении в процессе мартенситного превращения и после его завершения происходит сжатие решетки тетрагональной фазы вдоль оси a и растяжение вдоль оси c . При температуре 300 К значения параметров решетки $L1_0$ -мартенситной фазы становятся равными значениям, полученным на закаленном сплаве.

Рассчитанные температурные изменения удельных объемов В2- и $L1_0$ -фаз представлены на рисунке 3.5, г. Образование $L1_0$ -мартенситной фазы при охлаждении происходит с уменьшением объема, близким минус 0,75 %, в точке начала фазового превращения M_s . При дальнейшем понижении температуры V_{L1_0} продолжает уменьшаться, достигая при температуре M_f по данным дилатометрии объемного эффекта превращения $\Delta V/V$, равного от минус 1,8 до минус 1,7 %. Отметим, что эти данные согласуются с результатами работ [42, 56], в которых $\Delta V/V$ для обратного $L1_0 \rightarrow B2$ превращения составил 1,6 % по расчетам методом *in situ* нейтронографии параметров решетки фаз и, с другой стороны, близко значению $\Delta V/V$, равному минус 0,74 %, полученному экстраполяцией рентгеновских данных и приведенному в работах [45, 50].

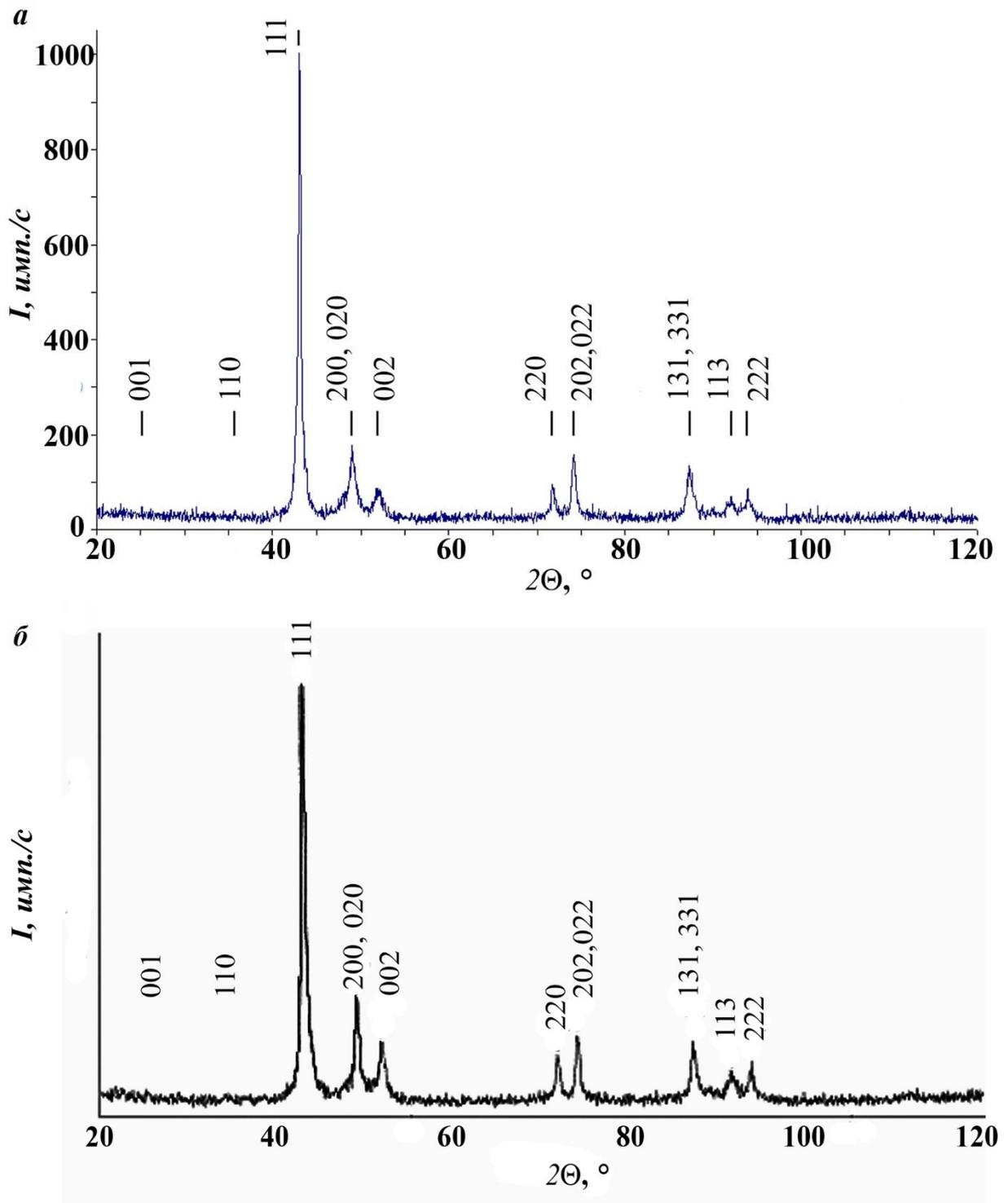


Рисунок 3.3 – Типичные фрагменты рентгеновских дифрактограмм L1₀-мартенсита в интервале углов дифракции 2θ от 20 до 120° для сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (а) и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ (б)

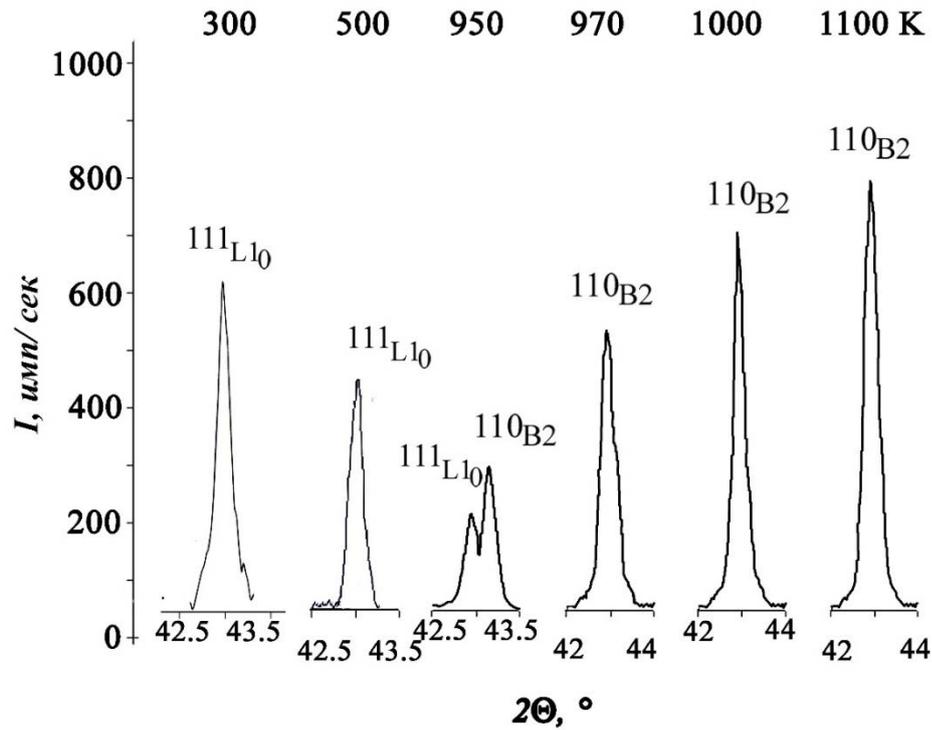


Рисунок 3.4 – Профили рентгеновских линий 110_{B2} и 111_{L10} при различных температурах измерений сплава $Ni_{50}Mn_{50}$ при охлаждении *in situ* от 1100 К.

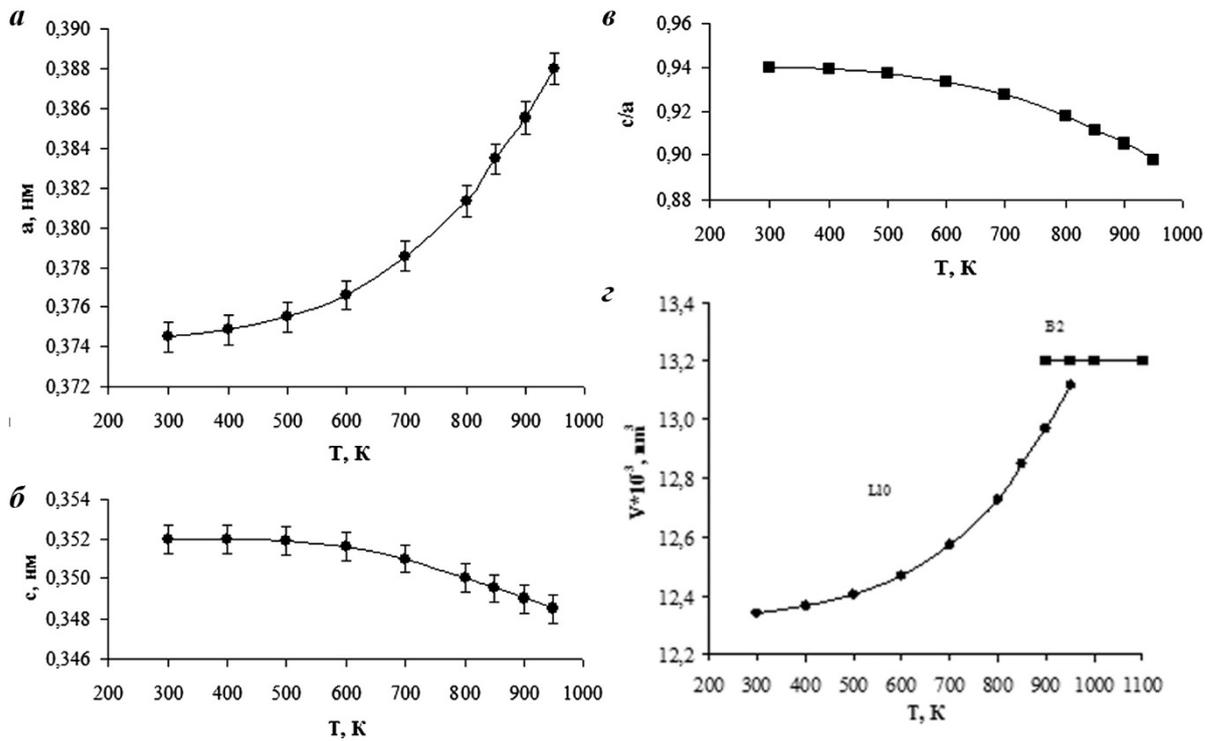


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости параметров решетки $L10$ -фазы a - a , c - б, их отношения c/a - в и удельного объема V_{B2} - и $L10$ -фаз - г в сплаве $Ni_{50}Mn_{50}$

3.3 Микроструктура сплавов в мартенситном состоянии

При ПЭМ исследованиях было установлено, что сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (рисунки 3.6, 3.7) и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ (рисунок 3.8) в мартенситном состоянии имеют ряд характерных особенностей морфологии и внутренней структуры кристаллов мартенсита. Следовой анализ изображений, выполненный совместно с идентификацией направлений и плоскостей на микроэлектроннограммах (в обратном пространстве), позволил определить направления проекций их следов на плоскость изображений и установить индексы плоскостей двойникования и габитусов. При расшифровке микроэлектроннограмм было установлено, что кристаллы мартенситной фазы имеют ГЦТ-структуру и двойникованы по плоскостям $(111)_{\text{ГЦТ}}$. Наличие сверхструктурных отражений типа 001 и 110 свидетельствует, что мартенситная фаза является атомноупорядоченной по типу $L1_0$ (см. рисунок 3.6, 3.7). Было также установлено, что мартенсит представлял собой иерархию пакетов кристаллов, состоящих из 24 вариантов попарно двойникованных параллельных пластин с плоскими когерентными границами раздела между пластинами и тонкими внутренними вторичными нанодвойниками (рисунок 3.6, 3.7). В пределах одного пакета пластины попарно двойникованы, что следует из электронограмм и схемы их расшифровки на рисунках 3.6 в - е. Границы между пакетами могут быть как параллельными или выклинивающимися плоскими (см. рисунок 3.6 а, 3.7 а, б, г, е), так и ступенчатыми зигзагообразными (см. рисунок 3.6 б) в случае их стыка с поворотом габитуса пластин и, соответственно, плоскости двойникования на угол, близкий к 90° (94 или 86°). На стыках пакетов пластины также попарно двойникованы, что следует из электронограмм и схем их расшифровки на рисунках 3.6 г, е. Сравнение структурно-морфологических и кристаллогеометрических признаков мартенсита в закаленных сплавах, с последующим отжигом ниже точки M_f и медленно охлажденных (около 100 K/ч) от температуры аустенитизации (1073 K) до комнатной не выявило существенных различий (ср. рис. 3.6 – 3.8).

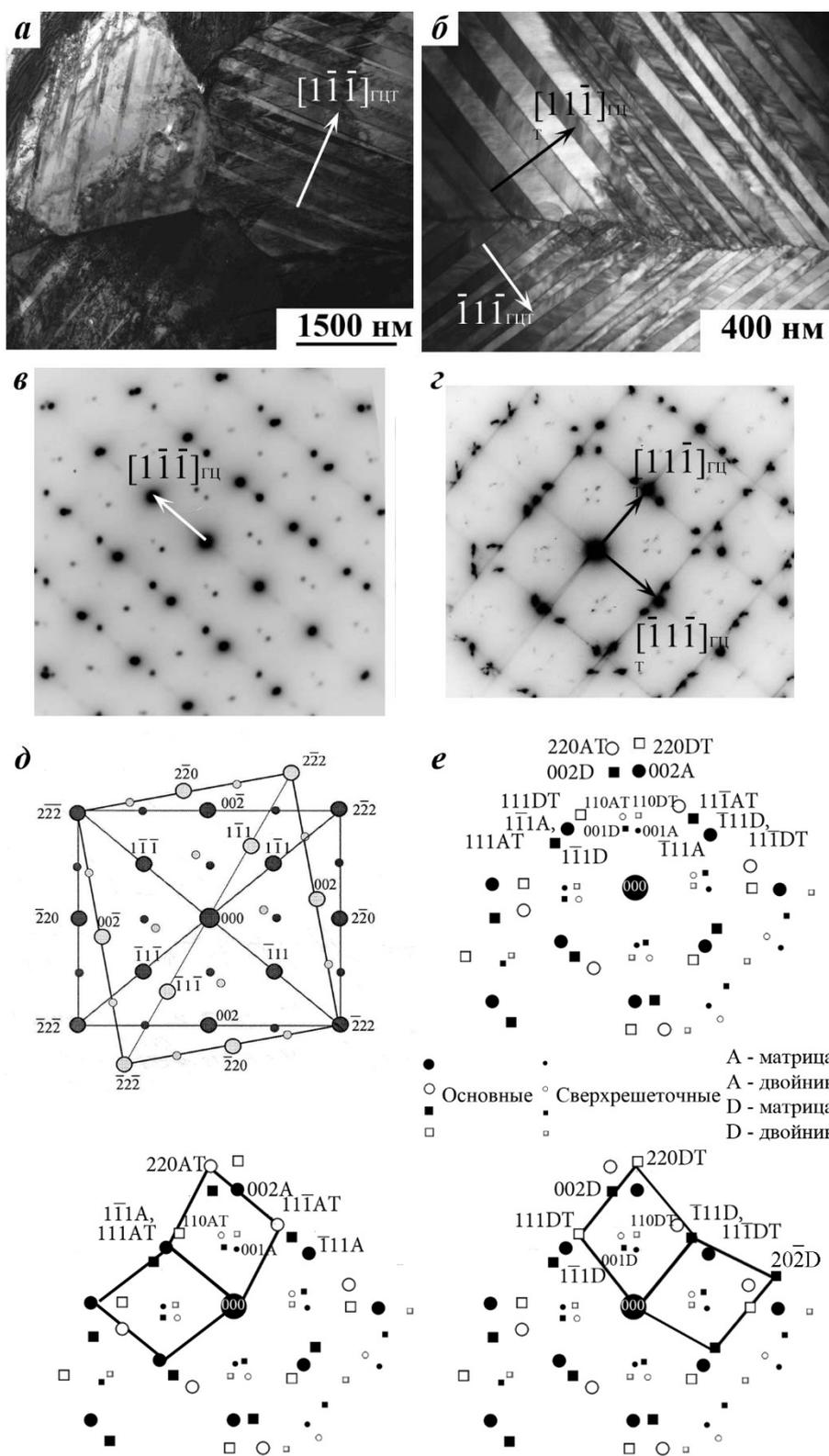


Рисунок 3.6 – Типичные электронно-микроскопические изображения (а, б) структуры L10-мартенсита закаленного от 1073 К сплава Ni₅₀Mn₅₀ при комнатной температуре и микроэлектроннограммы, соответствующие попарнодвойникованным L10-кристаллам (в, г – ось зоны близка в базе ГЦТ $[110]_{\text{М}} \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\text{ДВ}}$, где М – решетка мартенсита, ДВ – решетка двойника), и схемы их расшифровки (д, е)

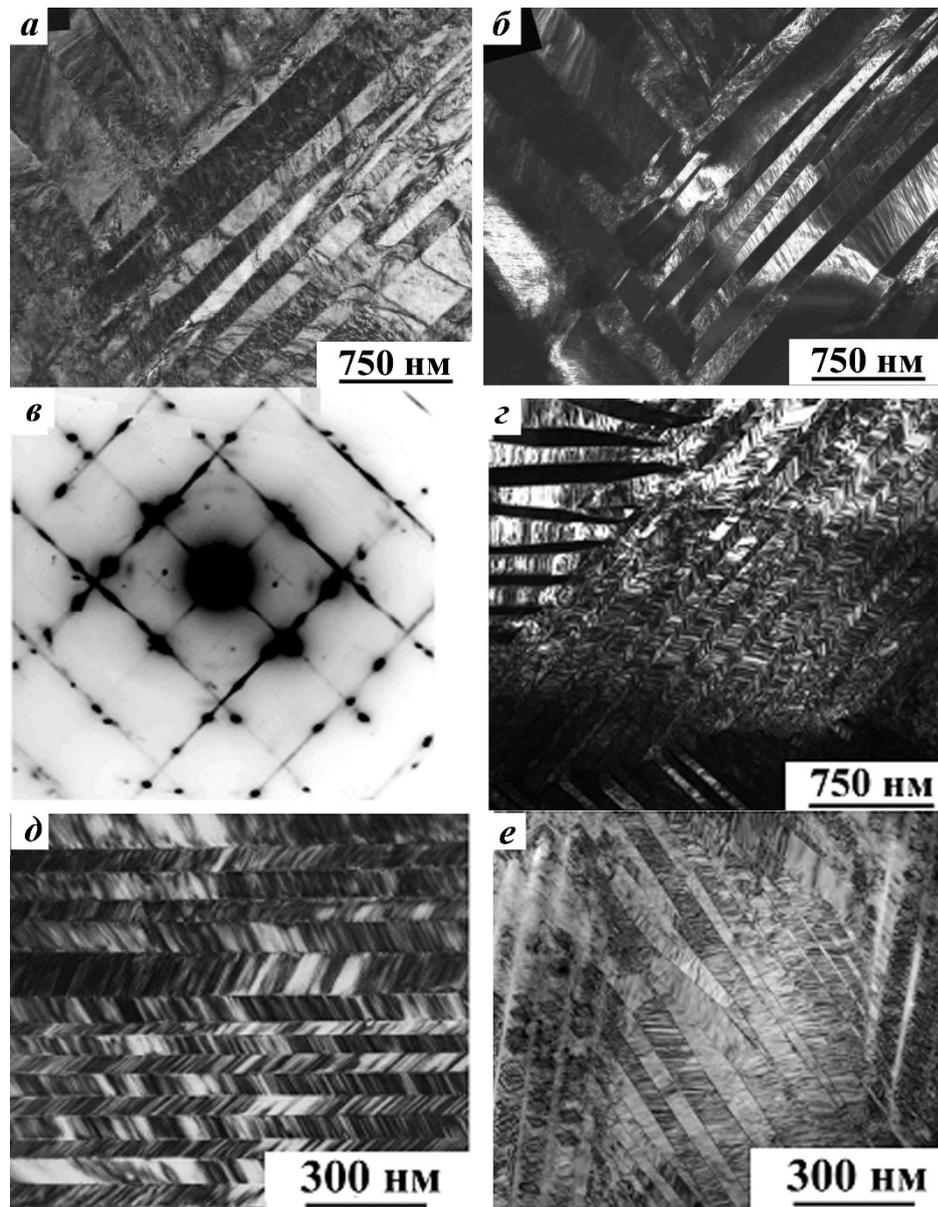


Рисунок 3.7 – Типичные электронно-микроскопические изображения сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, подвергнутого закалке от 1173 К в воду (светло- (а) и темнопольное (б) и соответствующая микроэлектроннограмма - в), последующему нагреву до 870 – 900 К и охлаждению на воздухе до комнатной температуры (г) или медленному охлаждению от температуры 1073 К (около 100 К/ч) (д, е)

Вместе с тем, можно отметить, что в более мелкодисперсных зернах (размером до 5 мкм) наблюдались, как правило, одиночные пакеты (см. рисунок 3.6, а). Межзеренные границы часто имели округло-ступенчатую форму. Как уже было показано, в более крупных зернах пакеты стыкуются по межпакетным границам, которые, могут быть как плоскими, так и не плоскими, хотя и разделяют когерентно сопряженные тетрагональные кристаллы (ср. рисунки 3.6, а, 3.6, б, 3.7, г, 3.7, е).

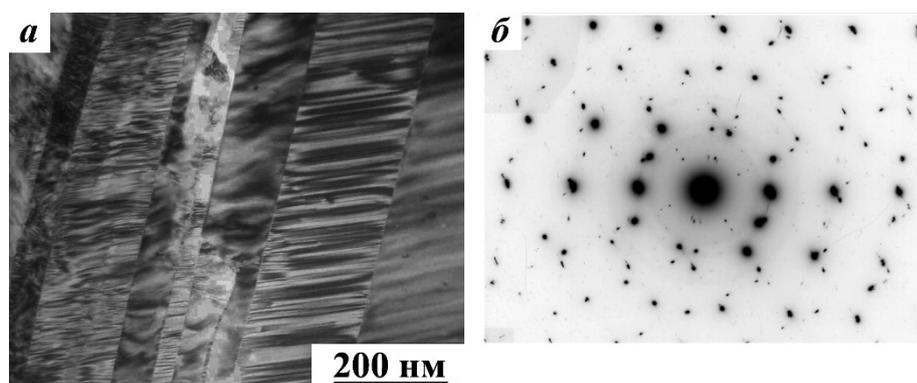


Рисунок 3.8 – Типичное электронно-микроскопическое изображение (а) и соответствующая электронограмма (б) сплава Ni₄₉Mn₅₁

Мартенситные кристаллы в пакетах находятся в попарно-двойниковом соответствии и ориентационно связаны соотношением, близким Бейновскому, $\{001\}_{B2} \parallel (001)_{L10}$; $\langle 110 \rangle_{B2} \parallel [100]_{L10}$; $\langle \bar{1}10 \rangle_{B2} \parallel [010]_{L10}$, как в пределах пакета, так и с кристаллами в соседних пакетах. Более подробно о.с. будут рассмотрены в главе 7.

Наши расчеты величины двойникового сдвига s , определяемой условием $\frac{\{2(c/a)^2 - 1\}}{\sqrt{2}(c/a)}$ [51], показали, что она так же, как и параметры элементарной ячейки L10 c и a , определенные методом РСФА, имеет нелинейную от температуры зависимость, изменяясь от 0,483 при температуре начала мартенситного превращения (M_s) до 0,572 при комнатной температуре (рисунок 3.9). Значения s для известных материалов с термоупругими мартенситными превращениями и связанными с ними эффектами памяти формы составляют 0,400 для сплава Ni-Al, 0,363 для сплава Cu-Zn-Ga [51] и 0,310 для Ti-Ni [19]. Эти значения сравнимы с величиной s для сплава NiMn вблизи M_s , указывая наряду с узким гистерезисом превращения на достаточно высокую вероятность (или легкость осуществления [50]) двойникового сдвига в L10-мартенсите и термоупругий механизм его образования, что собственно и подтверждают электронномикроскопические наблюдения. Потапов и др. [56] указывают также, что величина двойникового сдвига в сплавах на основе Ni-Mn уменьшается при трехкомпонентном легировании. Именно наличие в данных сплавах термоупругого механизма реализации мартенситного превращения и обуславливает в них эффект памяти формы, установленный в работах [35, 56]

Формально наличие в мартенситной структуре сплавов иерархии пакетов двойников может быть как следствием действия многозародышевого механизма превращения, так и результатом последующего аккомодационного адаптивного двойникования, прогрессирующего по мере охлаждения мартенсита. Можно, считать, что основной причиной образования хорошо организованной иерархии когерентных кристаллов-двойников в сплавах Ni-Mn являются

анизотропные упругие напряжения, возникающие и обычно накапливаемые в процессе ТМП. О термоупругом механизме перехода также свидетельствует практическое отсутствие дислокаций в кристаллах L1₀-мартенсита сплавов, в отличие от нетермоупругого мартенсита, например в сталях, характеризуемого высокой плотностью дислокаций [17, 22]. Конечно, анализировать возможность реализации МП по термоупругому механизму предпочтительнее по данным характеристик сплава не при комнатной температуре, а при температурах превращения. Так, ранее [19] при прямых ПЭМ экспериментах *in situ* в сплавах никелида титана был установлен, например, обратимый механизм перемещения когерентных межфазных границ кристаллов мартенсита при росте (или исчезновении). Однако, в сплаве NiMn при высокой температуре мартенситного перехода выполнить эти исследования весьма затруднительно и пока не представляется возможным.

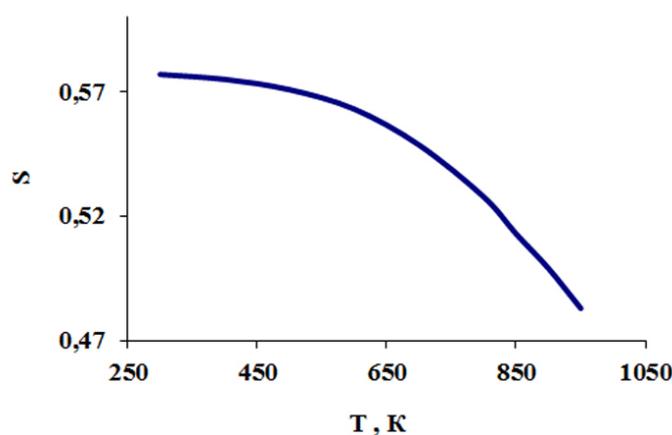


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость двойникового сдвига s в сплаве Ni₅₀Mn₅₀

С данными ПЭМ хорошо согласуются результаты, полученные на массивных образцах методом РЭМ (рисунок 3.10). Установлено, что в пределах крупных зерен мартенсит состоит из пакетов параллельных кристаллов-пластин, расположенных относительно друг друга под разными углами, определяемыми в соответствии с о.с., а в более мелких его морфология, как правило, является однопакетной (рисунок 3.10, а – г). Следует отметить, что повышенная травимость границ «бывших» зерен исходной B2-фазы, которую демонстрируют изображения на рисунках 3.10 а, б, по данным энергодисперсионного рентгеновского элементного микроанализа, обусловлена в основном наличием дисперсных оксидов и сульфидов марганца, появившихся, по-видимому, вследствие выплавки слитков. Их наличие иллюстрируют рисунки 3.10, е, 3.11. По-видимому, данный факт отчасти объясняет хрупкость интерметаллидов на основе NiMn и межзеренный механизм их разрушения (см. фрактограммы на рисунках 3.10, д, 3.12, а). Образование оксисульфидов было установлено в сплавах после закалки (рисунок 3.12) или после РФСА исследований *in situ* (рисунки 3.11, 3.13, а, таблица 3.2).

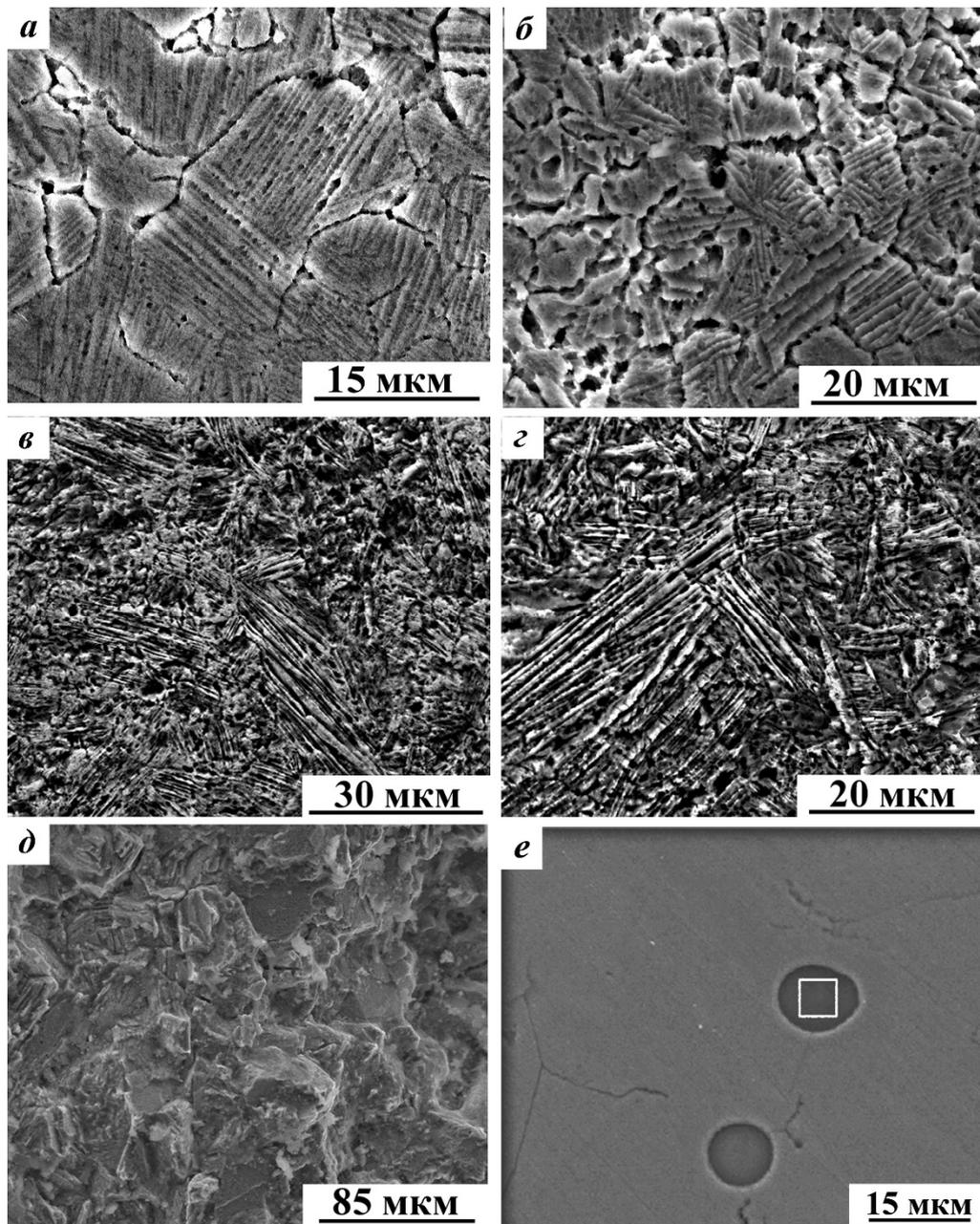


Рисунок 3.10 – Типичные электронно-микроскопические изображения L10-мартенсита закаленных от 1073 К сплавов Ni₅₀Mn₅₀ (а, в, д) и Ni₄₉Mn₅₁ (б, г, е) в режиме сканирования на отражение.

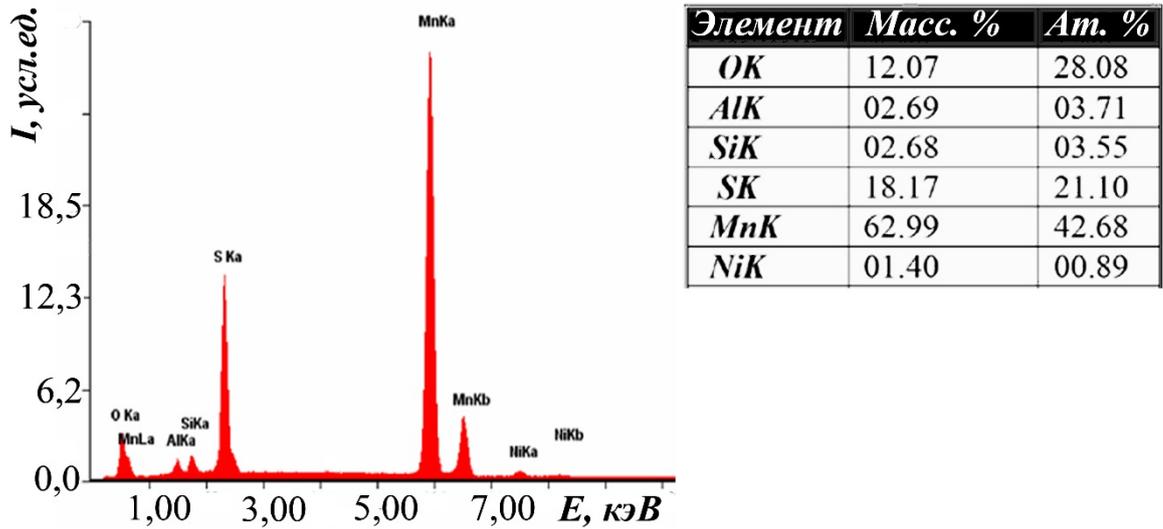


Рисунок 3.11 – Спектр характеристического рентгеновского излучения неметаллического включения сплава $Ni_{49}Mn_{51}$, указанного на рисунке 3.10, е прямоугольником, после РФСА *in situ* в цикле «нагрев до 1100 К – охлаждение до комнатной температуры» (химический состав приведен на вставке)

Картирование поверхности излома сплава $Ni_{50}Mn_{50}$ (рисунок 3.12) и полированной нетравленной поверхности шлифа (рисунок 3.13) сплава $Ni_{49}Mn_{51}$ в характеристических рентгеновских спектрах указанных химических элементов показало, что основные компоненты сплава – никель и марганец распределены равномерно. А кислород и сера локализованы в неметаллических включениях, которые имеют более высокую плотность распределения на рисунке 3.13.

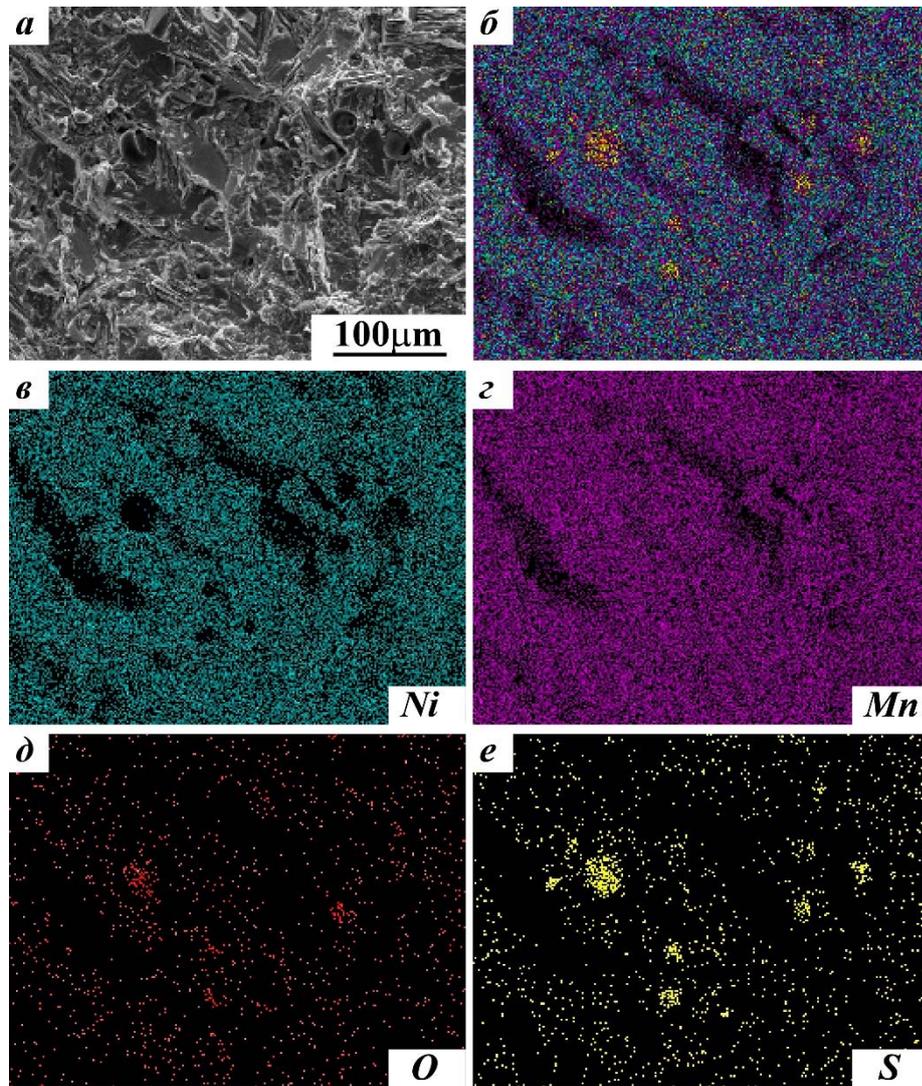


Рисунок 3.12 – Фрактографическое изображение сплава $Ni_{50}Mn_{50}$ (а), карта распределения химических элементов Ni, Mn, O, S на поверхности излома (б), распределение никеля (в), марганца (г), кислорода (д), серы (е)

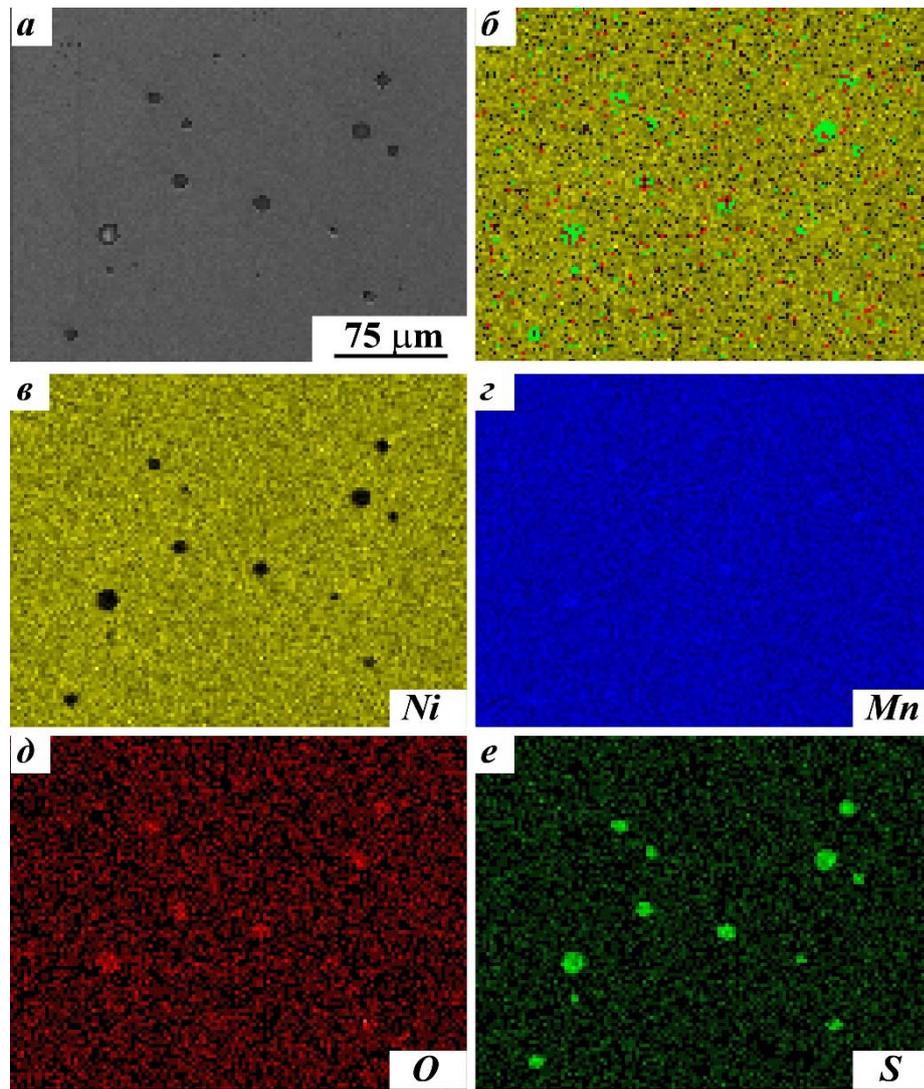


Рисунок 3.13 – Изображение шлифованной поверхности сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (а), карта распределения химических элементов (Ni, Mn, O, S) на поверхности и в оксидах (б), распределение никеля (в), марганца (г); кислорода (д); серы (е)

Таблица 3.2 – Элементный состав сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (соответствующий области исследования на рисунке 3.13, а) с включениями оксисульфидов марганца после РФСА in situ «нагрев до 1100 К – охлаждение до комнатной температуры»

Элемент	Масс. %	Ат. %
O	01,51	05,14
S	00,31	00,53
Mn	47,48	47,19
Ni	50,70	47,15

В заключение отметим, что благодаря установленному в настоящей работе термоупругому характеру мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow L1_0$ в сплаве NiMn при наличии

высокой повторяемости его характерных параметров (критических температур, гистерезиса, линейных и объемного эффекта превращения, его структурного механизма, морфологии и тонкой структуры) можно обеспечить реализацию существенных по величине высокотемпературных эффектов обратимой деформации и памяти формы за счет высоких значений линейного и объемного эффектов превращения. Данные сплавы можно рассматривать в качестве реальных кандидатов в материалы с высокотемпературным эффектом памяти формы.

Выводы по главе 3

1. В проведенных исследованиях показано, что полученные в работе сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ при температуре 1100 К являлись однофазными и имели атомноупорядоченную решетку по типу B2 с параметром решетки a_{B2} , близким 0,2988 нм, а при комнатной температуре находились в состоянии тетрагонального мартенсита L1_0 с параметрами, близкими $a_{\text{L10}} = 0,3740$ нм, $c_{\text{L10}} = 0,3520$, $c/a = 0,94$. Была установлена их зависимость от температуры в интервале от 1100 до 300 К.
2. Методами измерений электросопротивления и дилатометрии Определено, что высокообратимое мартенситное превращение $\text{B2} \leftrightarrow \text{L1}_0$ происходило в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ при температурах $M_s = 980$ К, $M_f = 920$ К, $A_s = 970$ К, $A_f = 1020$ К, а в сплаве $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ при температурах $M_s = 940$ К, $M_f = 930$ К, $A_s = 990$ К, $A_f = 1000$ К.. Превращение при охлаждении происходило с уменьшением удельного объема (близким при M_s минус 0,75 %, а при M_f минус 1,7 %), а обратное превращение при нагреве – с увеличением удельного объема на ту же величину.
3. Показано, что мартенсит имел преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких пластинчатых и внутренне двойникованных тетрагональных кристаллов с плоскими границами габитусов $\{111\}_{\text{L10}} // \{101\}_{\text{B2}}$. Системы двойникового сдвига L1_0 -мартенсита $\{111\} \langle 11\bar{2} \rangle_{\text{ГЦТ}}$ (или $\{101\} \langle 10\bar{1} \rangle_{\text{ОЦТ}}$) близки к мягкой моде Зинеровского типа $\{101\} \langle 10\bar{1} \rangle_{\text{B2}}$, типичной для ОЦК-кристаллов.
4. Сделан вывод, что мартенситное превращение в бинарных сплавах Ni-Mn носит высокообратимый термоупругий характер, воспроизводимый после различных режимов термообратки. Установлено, что рассчитанная величина двойникового сдвига сравнима с ее типичными значениями для известных материалов с ТМП (Ti-Ni, Ni-Al, Cu-Zn-Ga).

4 Влияние легирования титаном на структуру и особенности мартенситных превращений в тройных сплавах квазибинарного разреза NiMn – NiTi

В настоящей главе были систематически изучены структура и фазовые превращения в квазибинарных сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ti}_x$ ($0 \leq x \leq 30$ ат. %). Исследовано влияние легирования титаном на особенности структуры и возможность ТМП. Измерены их критические точки при прямых (M_s , M_f) и обратных (A_s , A_f) переходах. Результаты данной главы были опубликованы в [27, 36, 37].

4.1 Резистометрия сплавов

Выполненные нами ранее измерения $\rho(T)$, приведенные в главе 3, показали, что ТМП в сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ происходит в интервале температур от 920 до 1020 К и сопровождается ростом $\rho(T)$. Рисунок 4.1 наглядно демонстрирует изменение по сравнению с бинарным стехиометрическим сплавом не только положения критических точек сдвигового фазового перехода, но и характера хода и наклона кривых электросопротивления в зависимости от концентрации титана в тройных сплавах квазибинарного сечения NiMn–NiTi.

Из анализа рисунка 4.1 следует, что переход характеризуется высокой обратимостью и узким температурным гистерезисом (менее 50 К), что характерно для механизма ТМП. Обращает на себя внимание изменение температур превращения и наклона «петель» гистерезиса при сравнительно близких значениях его ширины при увеличении содержания титана. В результате увеличения концентрации третьего компонента петля гистерезиса, т.е. ТМП «сдвигается» в сторону более низких температур. При этом наклон самой петли становится более пологим и, соответственно, увеличивается межкритический интервал МП. Петля гистерезиса электросопротивления для сплава, легированного 5 % Ti не замкнута. Возможно, причиной этого является различие в поведении сплава и особенностях образующейся мартенситной фазы в циклах «нагрев до 1000 К – охлаждение до 100 К». В отличие от стехиометрического сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ в сплавах с 5, 10 и 15 ат. % Ti после завершения превращения (ниже точки M_f) наблюдалось не снижение, а напротив, прирост электросопротивления с понижением температуры, что может свидетельствовать о понижении симметрии кристаллической решетки мартенситной фазы, росте ее дефектности и упругих искажений, что коррелирует с данными РСФА при комнатной температуре, приведенными в разделе 4.2.

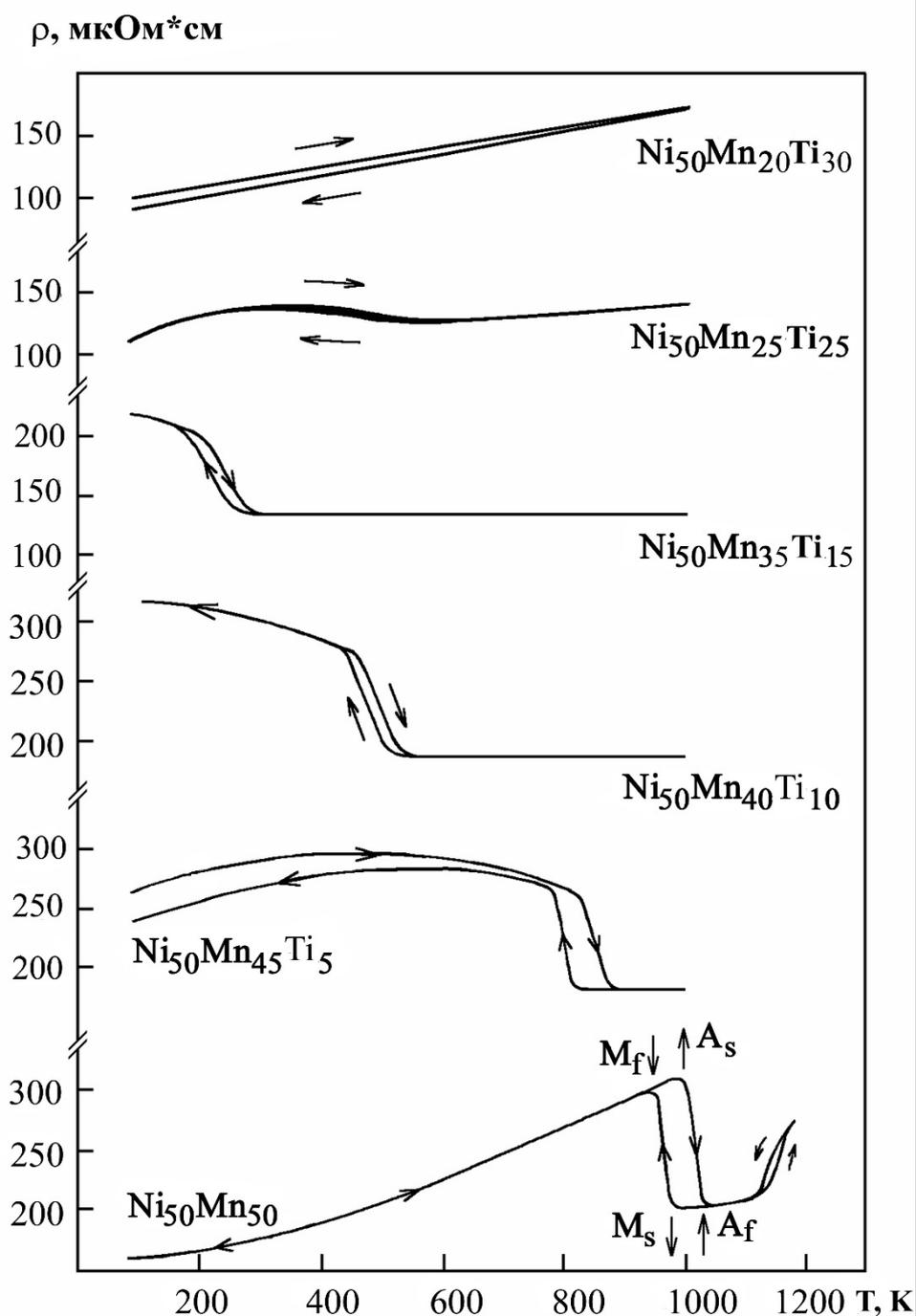


Рисунок 4.1 – Температурная зависимость электросопротивления $\rho(T)$ от химического состава сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ti}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 25, 30$ ат. %). Стрелками указано изменение температуры при измерениях

Сплавы с 25 и 30 ат. % титана не испытывали МП в интервале от 100 до 1000 К. Для данного сплава с 25 ат. % Ti поведение $\rho(T)$ может быть связано с предмартенситными явлениями с B2 - фазе. Значения критических температур M_s , M_f , A_s , A_f и различных характеристик температурного гистерезиса, определенные для изученных сплавов, а также электронная концентрация, приведены в таблице 4.1. Вместе с тем, для сплава с 25 ат. % Ti было отмечено

только немонотонное обратимое изменение $\rho(T)$. Для сплава с 30 ат. % ход зависимости $\rho(T)$ при нагреве и охлаждении при их линейной зависимости не совпал, что, как это будет показано далее, коррелирует с распадом сплава.

Таблица 4.1 – Химические составы и средние электронные концентрации сплавов, критические температуры, значения гистерезиса мартенситного превращения

Ni ₅₀ Mn _{50-x} Ti _x		Температура превращения, 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	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

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

Анализ гистерезисных явлений в межкритическом интервале температур МП в сплавах позволяет сделать вполне определенные выводы о его механизме, нетермоупругом или термоупругом. Так, как уже отмечалось, для нетермоупругого превращения, например в сплавах железо-никель, температуры прямых и обратных превращений очень отличаются, а температурный гистерезис достигает примерно 400 К, тогда как в Au-Cd он очень мал: порядка 15 К. Данный факт свидетельствует о существенных различиях величины движущей силы и природы превращения в них, собственно и определяя термоупругий эффект равновесия его термического (химического) и упругого факторов. При этом, в частности, существуют, как известно, два крайних типа кривых петель гистерезиса: когда A_s больше M_s, или, напротив, A_s меньше M_s и, соответственно, выделяют переходы первого и второго типа. Во втором случае, действие упругой энергии, запасенной сплавом, в мартенситном состоянии при обратном превращении в аустенит наряду с химическим стимулом особенно ярко себя демонстрирует, обеспечивая начало обратного термоупругого перехода даже раньше, при более низких температурах, чем прямого [11]. Из анализа данных в таблице 4.1 следует, что термоупругое мартенситное превращение B2 ↔ L1₀ в бинарных сплавах Ni-Mn и тройных с содержанием титана 5 ат. % относится к первому типу (хотя M_s близка к A_s), а в сплавах с содержанием титана 10 ат. % и 15 ат. % - уже ко второму типу (A_s меньше M_s). Кроме того, можно отметить, что

прямое и обратное МП, судя по характеристикам гистерезиса, во всех сплавах отличается симметричным гистерезисом, т.е. $(M_s - M_f)$ близки $(A_f - A_s)$, а практически важная ширина гистерезиса $(A_f - M_s, A_s - M_f)$ даже уменьшается с понижением температур переходов, хотя суммарный (межкритический) температурный интервал перехода $(A_f - M_f)$ несколько возрастает в криогенной области. Поскольку критические температуры ТМП определены методом двух касательных, верхний предел погрешностей мы оцениваем не хуже ± 5 К.

4.2 Исследование фазового состава и твердости сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$

Рентгеноструктурный фазовый анализ. Методом 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 $Ni_{50}Mn_{40}Ti_{10}$ (см. рисунок 4.2) при комнатной температуре находились в мартенситном состоянии, вид дифрактограмм указывал на наличие тетрагональной (рисунок 4.2, а) и более сложной многослойной решеток (рисунок 4.2, б). В соответствии с расшифровкой рентгенограмм был определен тип кристаллической решетки, который соответствует для сплава $Ni_{50}Mn_{50}$ тетрагональному $L1_0$ (2M) с параметрами $a = 3,74$ нм, $c = 3,52$ нм. Сплав с 5 ат. % Ti на фазовой диаграмме находится в пограничной области между однослойной (2M) и пятислойной (10M) фазами. Об этом свидетельствует изменение наклона кривой мартенситных температур и присутствие на рентгенограмме пиков от двух типов фаз. Параметры этих фаз указаны в таблице 4.2. В сплаве с 10 ат. % образуется орторомбический мартенсит 10M с параметрами, близкими: $a = 0,44$ нм, $b = 0,27$ нм, $c = 2,11$ нм.

Вид кривой электросопротивления, как и данные РФСА показали, что сплав $Ni_{50}Mn_{35}Ti_{15}$ при комнатной температуре находился в состоянии В2-аустенита с параметром решетки $a = 0,2976$ нм (см. рисунки 4.1, 4.2). В нем мартенситный переход реализуется ниже комнатной температуры. В таблице 4.2 приведены структурные типы фаз и параметры их кристаллических решеток в сплавах с содержанием титана от 0 до 15 ат. %.

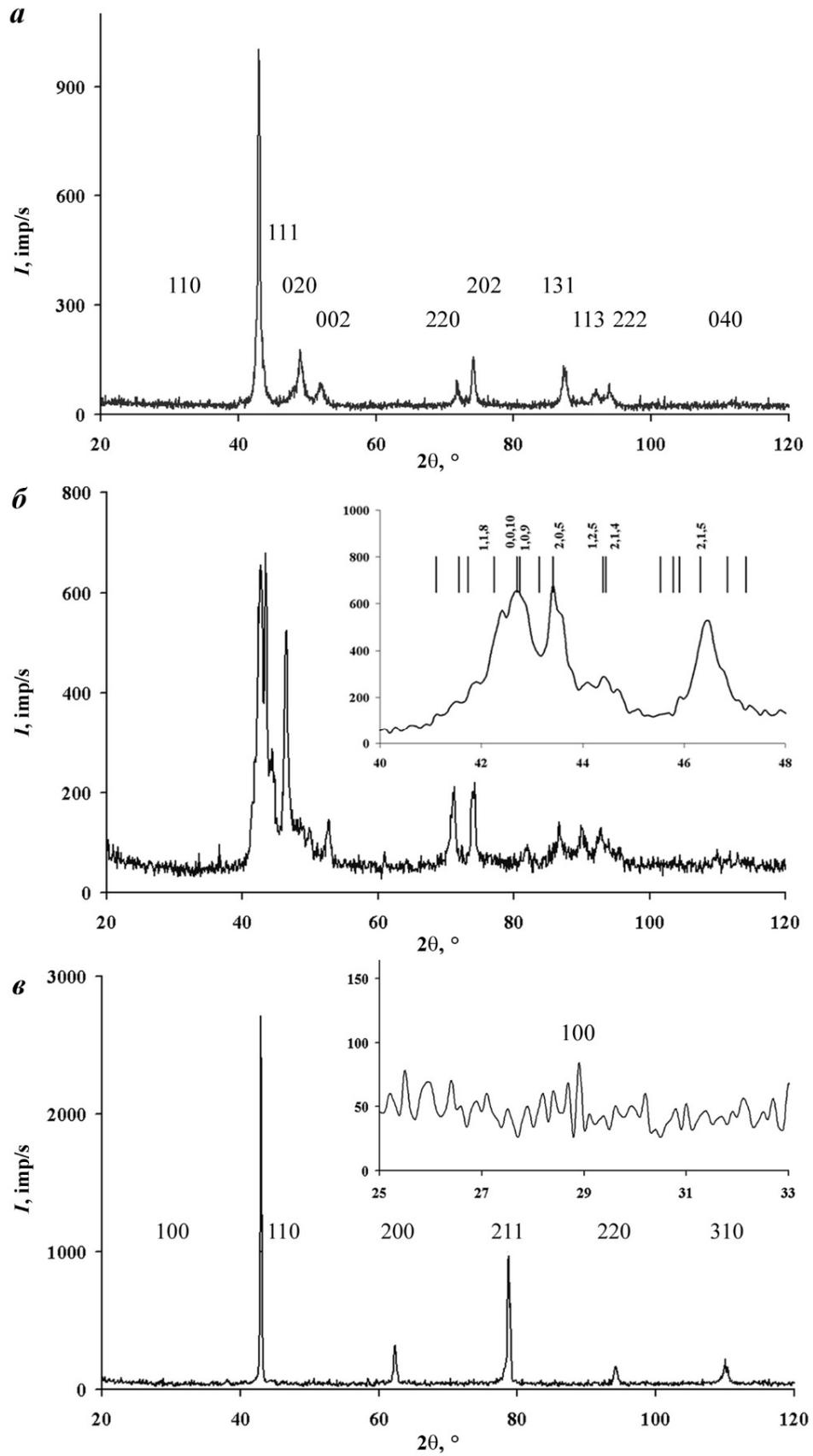
Рисунок 4.2 – Типичные рентгенограммы закаленных сплавов: а – $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$,б – $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Ti}_{10}$, в – $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$

Таблица 4.2 – Фазовый состав и параметры кристаллических решеток сплавов системы $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ по данным рентгенодифрактометрии

x, ат. %	Фаза при комнатной температуре	Параметры кристаллической решетки, нм		
		a	b	c
0	L1 ₀	0,3740		0,3520
5	L1 ₀	0,3746		0,3498
	10M	0,4400	0,2699	2,1109
10	10M	0,4450	0,2728	2,1150
15	B2	0,2976		

По результатам комплексных исследований электросопротивления и РФСА была построена полная фазовая диаграмма термоупругих мартенситных превращений, определяющая зависимость их критических температур от химического состава и электронной концентрации сплавов данной системы (рисунок 4.3, таблица 4.1).

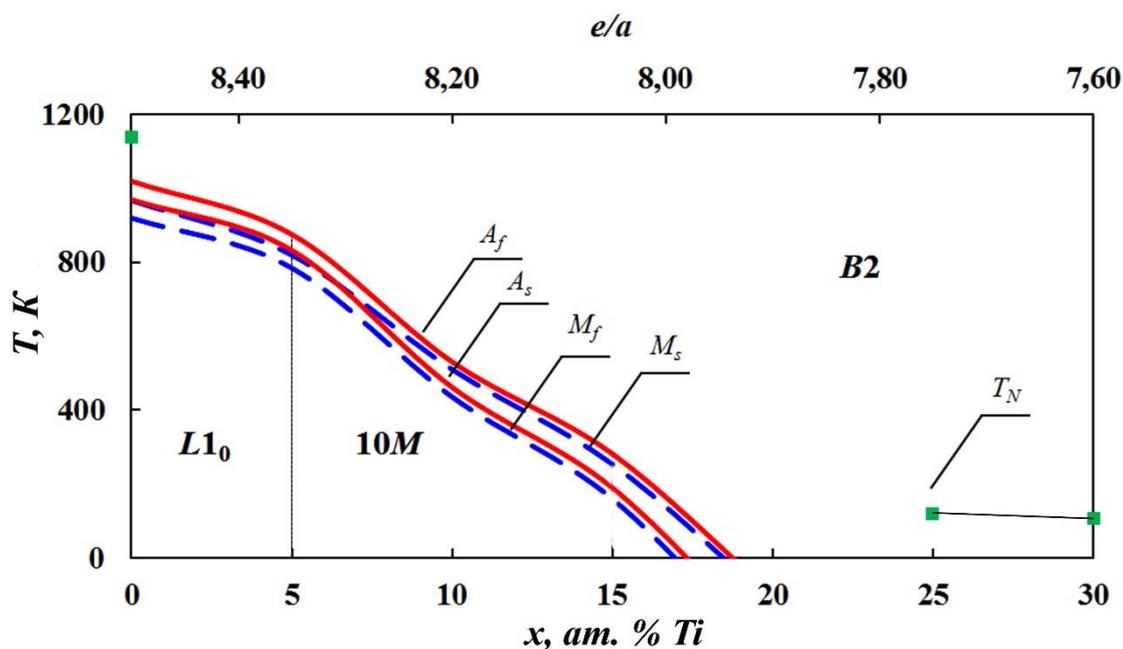


Рисунок 4.3 – Фазовая диаграмма мартенситных превращений квазибинарных сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ системы NiMn – NiTi. Дополнительно была использована информация о температуре антиферромагнитного упорядочения [43, 45]

Измерения микротвердости. Для изучения влияния легирования на прочностные характеристики сплавов в работе были проведены измерения микротвердости исследованных

сплавов системы $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$. Вследствие известной хрупкости литых сплавов данный метод, по-видимому, является наиболее адекватным и, в тоже время, простым в применении.

На рисунке 4.4 показано, что увеличение концентрации титана несколько повышает микротвердость сплавов в мартенситном состоянии. При этом микротвердость сплавов бинарного и легированного 5 ат. % Ti отличаются ($HV(Ni_{50}Mn_{50}) = 4,30$ ГПа и $HV(Ni_{50}Mn_{45}Ti_5) = 4,36$ ГПа) в пределах погрешности – 5 %, что согласуется с фазовой диаграммой (рисунок 4.3), Бинарный сплав находится в однофазном состоянии $L1_0$, а сплав, легированный 5 ат. % Ti, в двухфазном – $L1_0$ и $10M$. По-видимому, при этом также сказывается и влияние легирования, т.к. ввиду различия атомных радиусов марганца и титана (0,142 нм и 0,161 нм [41], соответственно), могут быть достаточно заметными искажения кристаллической решетки легированных сплавов при заполнении ими одной из подрешеток B2-структуры, при условии, что другую подрешетку заполняют атомы никеля в квазибинарном варианте NiMn – NiTi. Оказалось, что на 0,5 ГПа увеличивается микротвердость при легировании сплава 10 ат. % титана. Как следует из фазовой диаграммы, мартенсит этого сплава имеет сложную орторомбическую решетку – $10M$. Напротив, микротвердость сплава с 15 ат. % Ti даже ниже, чем у бинарного сплава, поскольку данный сплав испытывает мартенситное превращение при низких температурах (см. таблица 4.1) и при комнатной температуре находится в состоянии метастабильного аустенита. Можно также предположить, что, находясь в предмартенситном метастабильном состоянии с более низкими модулями упругости, он поэтому и имеет меньшую твердость, наряду с тем, что отсутствует микродвойникованная субструктура, типичная для мартенситных сплавов.

Таким образом, данные измерений микротвердости дополняют и коррелируют с результатами фазового анализа. Из работы [102] известно, что ширина двойниковой пластины сплавов системы Mn-Ni-Ti обратно пропорциональна модулю упругости β -фазы. Очевидно, что границы двойников мартенсита тормозят движение дислокаций аналогично границам зерен с эффектом зернограничного упрочнения (рисунок 4.5). Для движения дислокаций даже через когерентную границу мартенситных пластин требуется энергия, поскольку при двойниковании происходит изменение ориентации кристаллической решетки и, следовательно, систем скольжения. Поэтому зависимость микротвердости от ширины первичных мартенситных пластин может быть качественно подобна закону Холла-Петча.

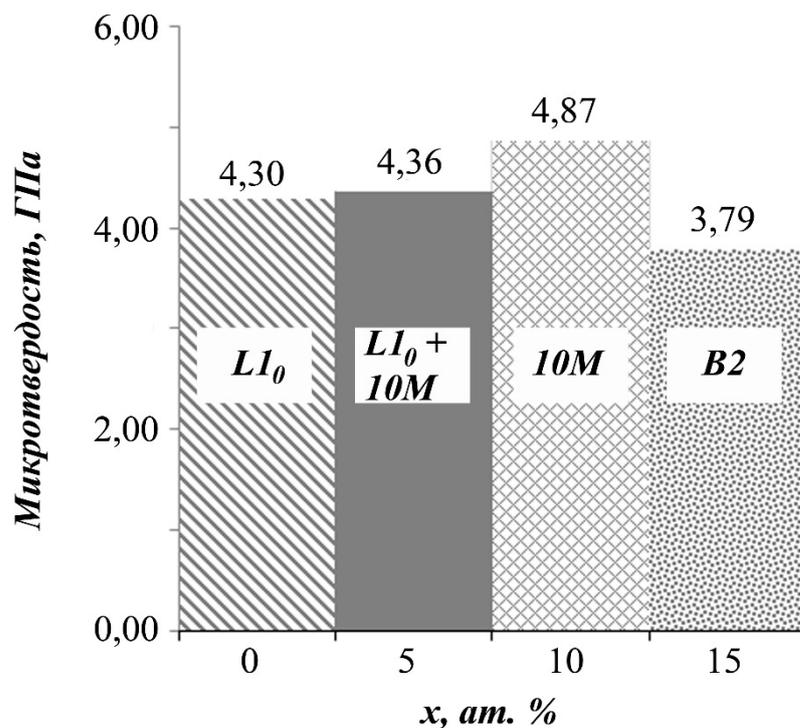


Рисунок 4.4 – Зависимость микротвердости от состава сплава системы $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$.

Относительная погрешность измерений не более 5 %

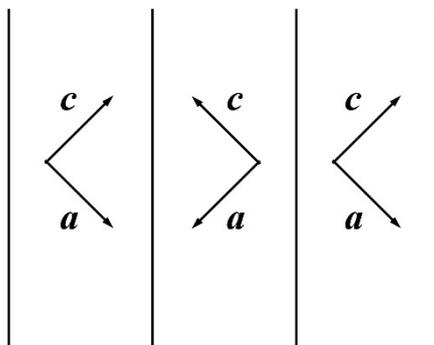


Рисунок 4.5 – Схема ориентации осей кристаллической решетки мартенситных кристаллов в соседних пластинах, двойникованных по отношению друг к другу

4.3 Микроструктура сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_{50}$

ПЭМ и РЭМ исследования проводили при комнатной температуре на тех же литых закаленных образцах, которые были исследованы методом РФСА. На рисунке 4.6 представлены изображения структур литых сплавов $Ni_{50}Mn_{50}$, $Ni_{50}Mn_{45}Ti_5$, $Ni_{50}Mn_{40}Ti_{10}$, полученные на растровом электронном микроскопе в режиме обратнорассеянных вторичных электронов.

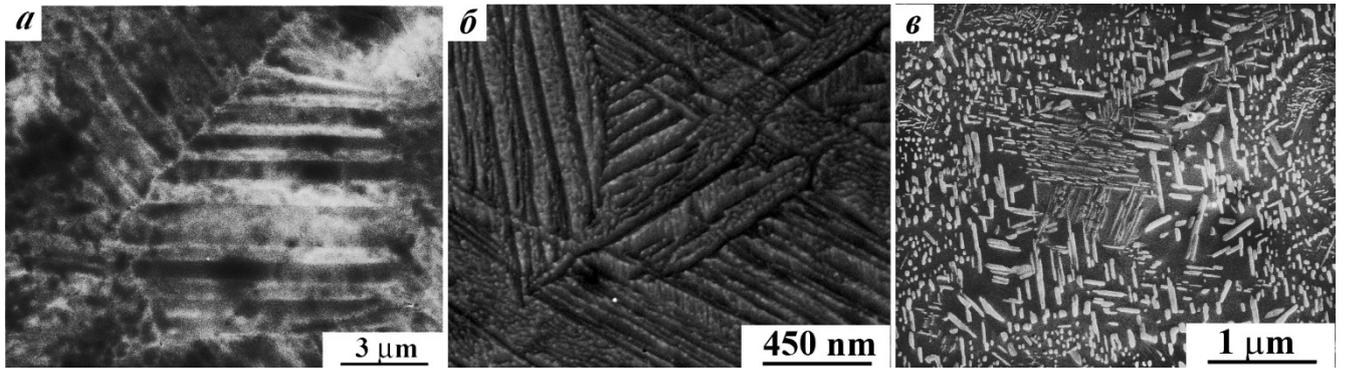


Рисунок 4.6 – Электронно-микроскопические изображения структур сплавов: а– $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, б – $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ti}_5$, в – $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Ti}_{10}$, полученные методом РЭМ в режиме вторичных электронов

Видно, что структура мартенсита характеризуется пакетно-пластинчатым строением. 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 они разделяли когерентно сопряженные тетрагональные кристаллы (рисунок 4.6, а, б, рисунок 4.7). Рисунок 4.8 демонстрирует изображение зеренной структуры В2-аустенита закаленного сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$, полученное методом ДОРЭ-анализа. Каждое аустенитное зерно обладает собственной независимой произвольной ориентировкой. Структура также отличается разнорзернистостью. Размеры зерен достигают десятков микрон.

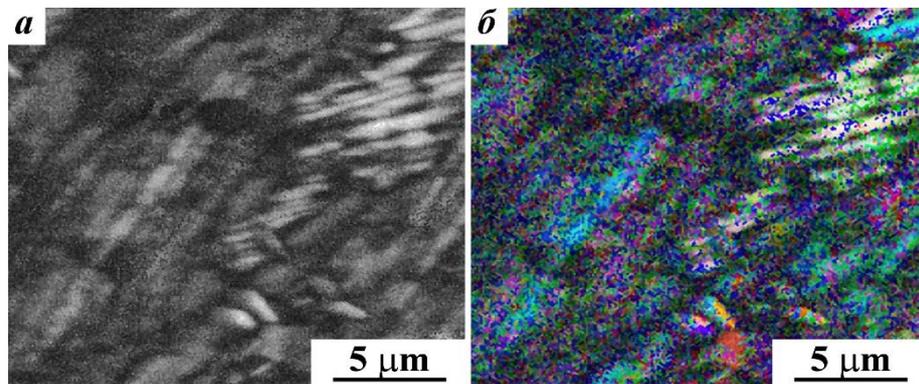


Рисунок 4.7 – Электронно-микроскопические изображения структуры сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ti}_5$, полученные в режиме дифракции обратнорассеянных электронов РЭМ (а) и с наложенной цветокодировкой ДОРЭ-анализа (б)

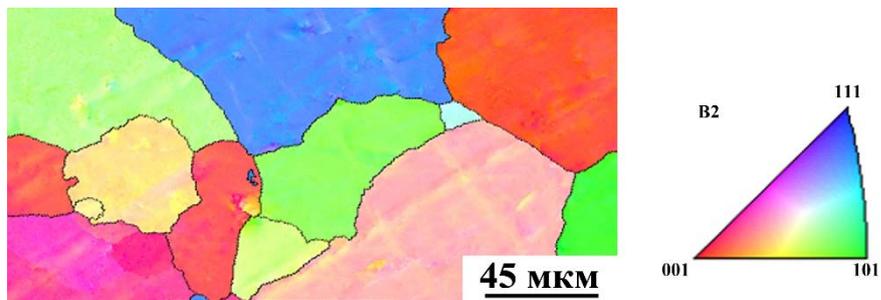


Рисунок 4.8 – Изображение зеренной аустенитной структуры $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$, полученное методом ДОРЭ РЭМ

Светлопольные и темнопольные изображения, полученные на просвет, и соответствующие микроэлектроннограммы сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ti}_5$ и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Ti}_{10}$ в мартенситном состоянии приведены на рисунках 4.9, 4.10.

Видно, что морфология их микроструктур представлена пакетами пластинчатых тонкодвойникованных кристаллов мартенсита. Экстрарефлексы, расположенные эквидистантно на расстоянии $1/5$ между основными отражениями, свидетельствуют о многослойности их решетки по типу 10M (рисунки 4.9, г; 4.10, в).

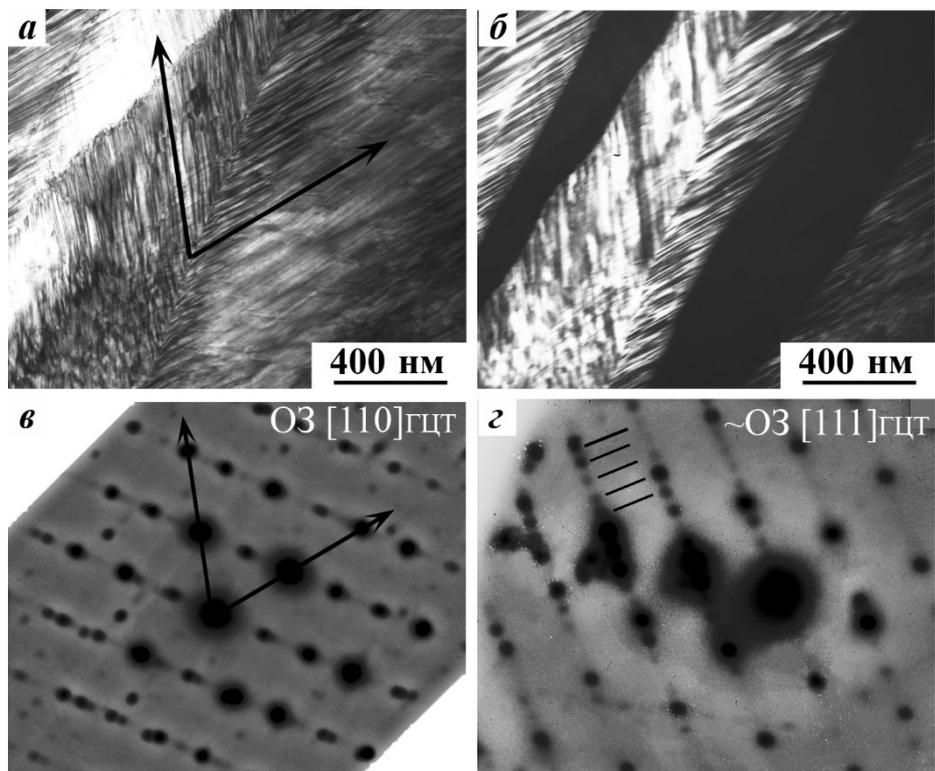


Рисунок 4.9 - Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения мартенситной структуры 10M и микроэлектроннограммы (в, г – O3 [111]_{B2}) сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ti}_5$. Стрелками показаны экстрарефлексы на $1/5$ между основными отражениями. Темнопольное изображение получено в структурном рефлексе типа 022 ГЦТ (совпадающем с $0.2.10_{10M}$)

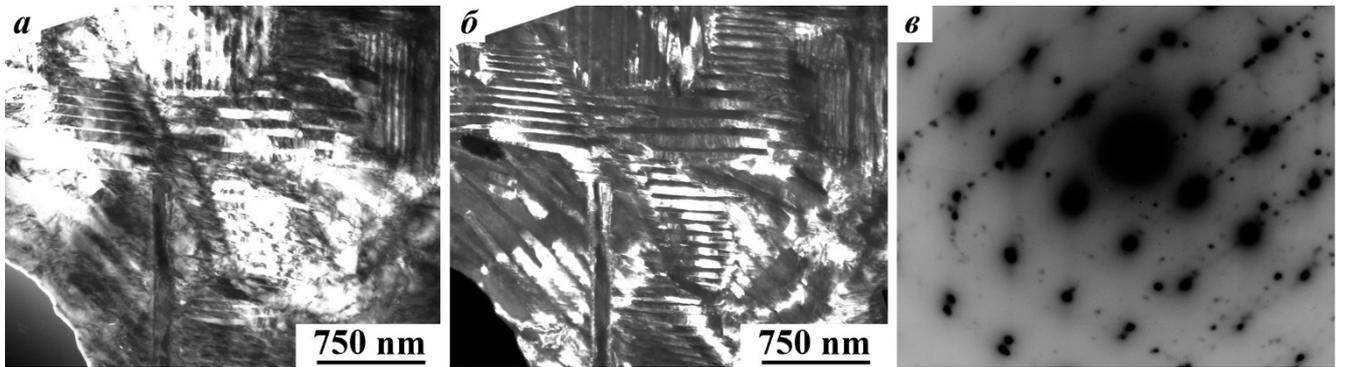


Рисунок 4.10 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения структуры и микроэлектронограмма (в) сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Ti}_{10}$

На рисунке 4.11 приведены ПЭМ изображения В2-аустенитной фазы сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ и микроэлектронограммы, полученные на просвет. В согласии с измерениями методом электросопротивления критических температур мартенситного превращения, точка M_f сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ определяется ниже комнатной (рисунок 4.1, таблица 4.1). Но по данным просвечивающей электронной микроскопии сплав находится в двухфазном аустенитно-мартенситном состоянии, о чем свидетельствуют изображения отдельных тонких субмикроструктурных кристаллов мартенсита и микроэлектронограммы на рисунке 4.11.

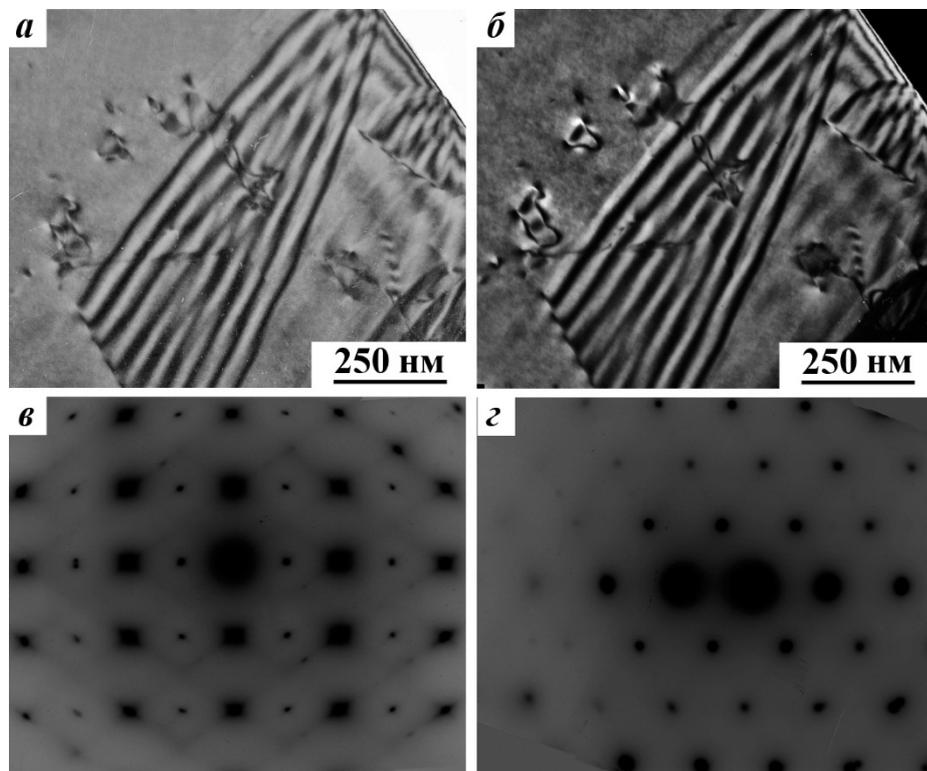


Рисунок 4.11 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения структуры и микроэлектронограммы (в, г) сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$; ось зоны: в – $[110]_{\text{B2}}$, г – $[111]_{\text{B2}}$.

Совместный следовой анализ микрофотографий и дифракций электронов позволил установить, что мартенсит в сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ti}_x$ состоит из пакетов попарно двойникованных параллельных пластин с плоскими границами габитусов, близкими $\{110\}_{\text{B2}}$, и тонкими вторичными двойниками внутри них, свидетельствуя о действии одной из 24 эквивалентных систем «мягкого» сдвига $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle_{\text{B2}}$ [16, 19, 67, 68], как и в бинарном сплаве.

Уже отмечалось, что наличие в мартенситной структуре сплавов иерархии пакетов кристаллов-двойников может быть как следствием действия многозародышевого механизма превращения, так и результатом последующего аккомодационного адаптивного двойникования, прогрессирующего по мере охлаждения мартенсита. Основной причиной образования хорошо организованной иерархии когерентных кристаллов-двойников в сплавах являются анизотропные упругие напряжения, возникающие и обычно накапливаемые в процессе ТМП. О термоупругом механизме перехода свидетельствует и практическое отсутствие дислокаций в кристаллах мартенсита данных сплавов, в отличие от нетермоупругого мартенсита, характеризуемого высокой плотностью дислокаций.

Уже начиная от сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$, помимо фаз B2-аустенита и 10M-мартенсита в образцах нестехиометрических составов были обнаружены другие фазы. Например, на рисунке 4.12 показано ограниченное включение фазы $\text{Ni}_{50+\alpha}(\text{Mn},\text{Ti})_{50-\alpha}$ (α равно от 3 до 9) с гексагональной или орторомбической структурой типа 4H.

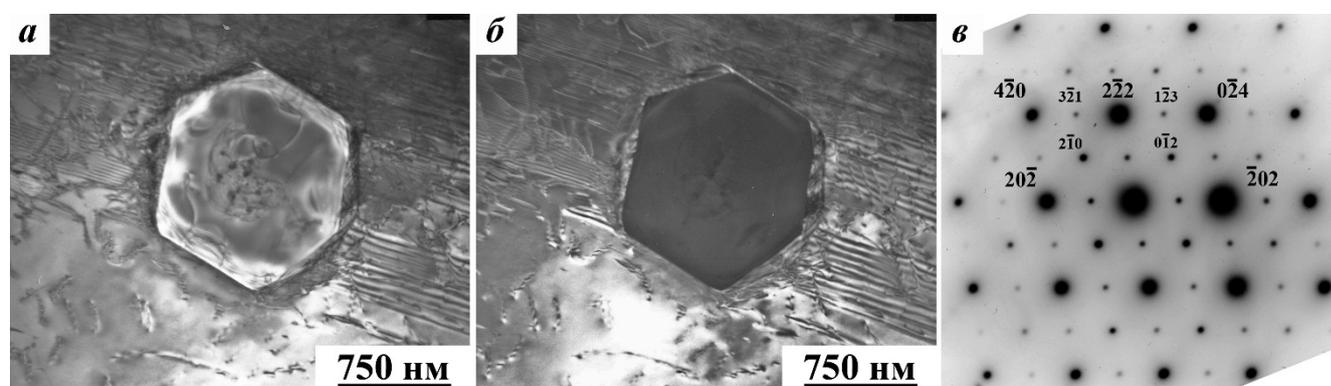


Рисунок 4. 12 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения включения в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ и электронограмма (в) фазы $\text{Ni}_{50+\alpha}(\text{Mn},\text{Ti})_{50-\alpha}$

Литые сплавы с концентрацией, близкой 20 – 30 ат. % Ti, также испытывают, по-видимому, диффузионные фазовые превращения, как уже было сказано в главе 1. На рисунках 4.13 – 4.20 приведены изображения дендритоподобных структур сплавов, близких формуле $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ti}_{20}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ti}_{25}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{20}\text{Ti}_{30}$, соответственно, полученные в РЭМ и ПЭМ, а также электронограммы от выбранных участков и химический состав локальных областей распада по типу $\text{Ni}_{50+\alpha}(\text{Mn},\text{Ti})_{50-\alpha}$.

Таким образом, химический состав в области избыточных фаз по данным микроанализа отличается превышением Ni и меньшим содержанием Mn и Ti от номинального.

На рисунке 4.13 показано, что контраст от выделений второй фазы присутствует не только по границам зерен, но и в теле зерна, образуя при этом морфологию по типу Видманштетта. Они равномерно распределены по плоскости шлифа в виде характерных «игл», большинство из которых расположены относительно друг к другу под углом, близким 60° . Следовой анализ (рисунок 4.14) позволил определить плоскости и направления, в котором залегают выделения второй фазы – $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle_{B2}$. Как известно, угол между нормальными к данному семейству плоскостей типа $\{110\}$ составляет 60° .

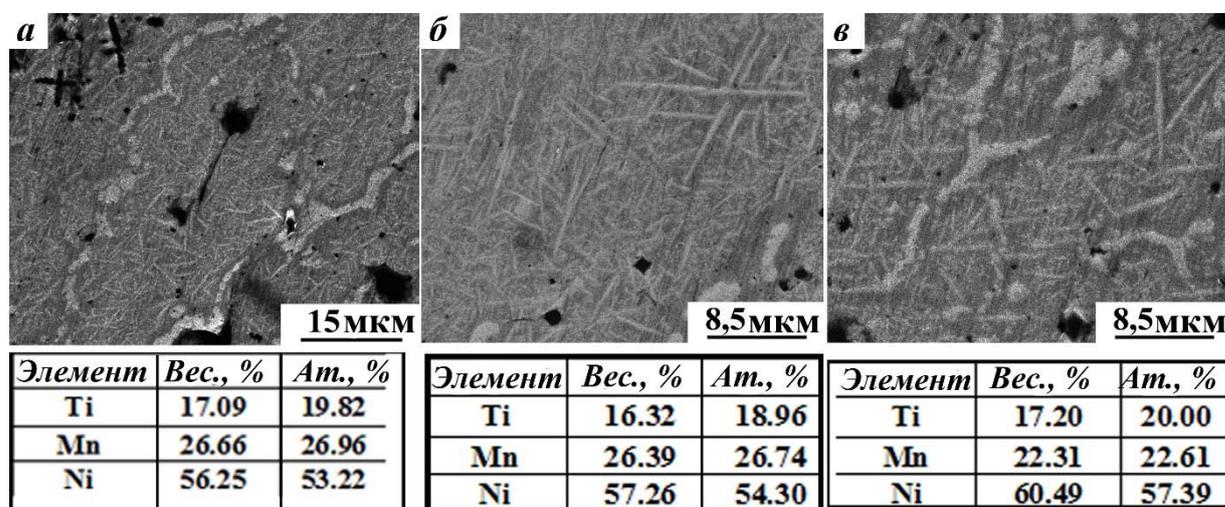


Рисунок 4.13 – Типичные микроструктуры РЭМ сплава номинального $Ni_{50}Mn_{30}Ti_{20}$ и таблицы микроанализа химического состава при комнатной температуре

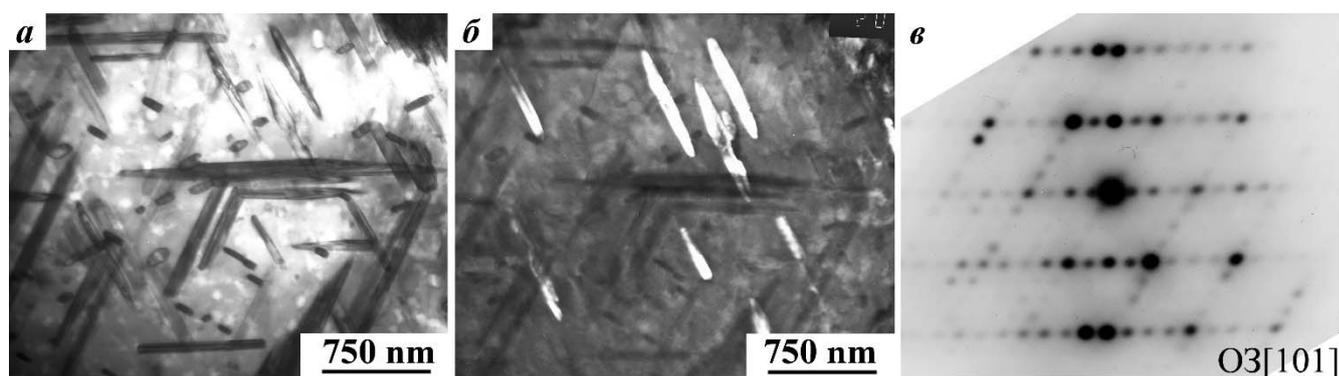


Рисунок 4.14 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения и микроэлектронограмма (в) B2 сплава номинально $Ni_{50}Mn_{30}Ti_{20}$ при комнатной температуре

Из расшифровки электронограмм (рисунки 4.14 – 4.15) следует, что наблюдаемые выделения фаз могут иметь сложную многослойную гексагональную или орторомбическую

кристаллическую решетку типа 4Н, сформировавшуюся в матрице В2-аустенита. В объеме сплава также присутствуют области В2-аустенита (рисунок 4.15 а, б).

На микроэлектроннограммах (см. рисунки 4.11, в, г; 4.16, в, г) штрихи диффузного рассеяния по $\langle 110 \rangle^*$ можно наблюдать в различных сечениях обратной решетки В2-аустенита в виде как протяженных и укороченных штрихов, так и экстрарефлексов вблизи брэгговских отражений, которые образуются вследствие «проколов» сферы Эвальда штрихами по $\langle 110 \rangle^*$, располагающимися в направлениях, не лежащих в плоскости электронограмм. Они обусловлены наличием ближнего порядка атомных смещений (БПС) в В2-аустенитной матрице сплавов [16].

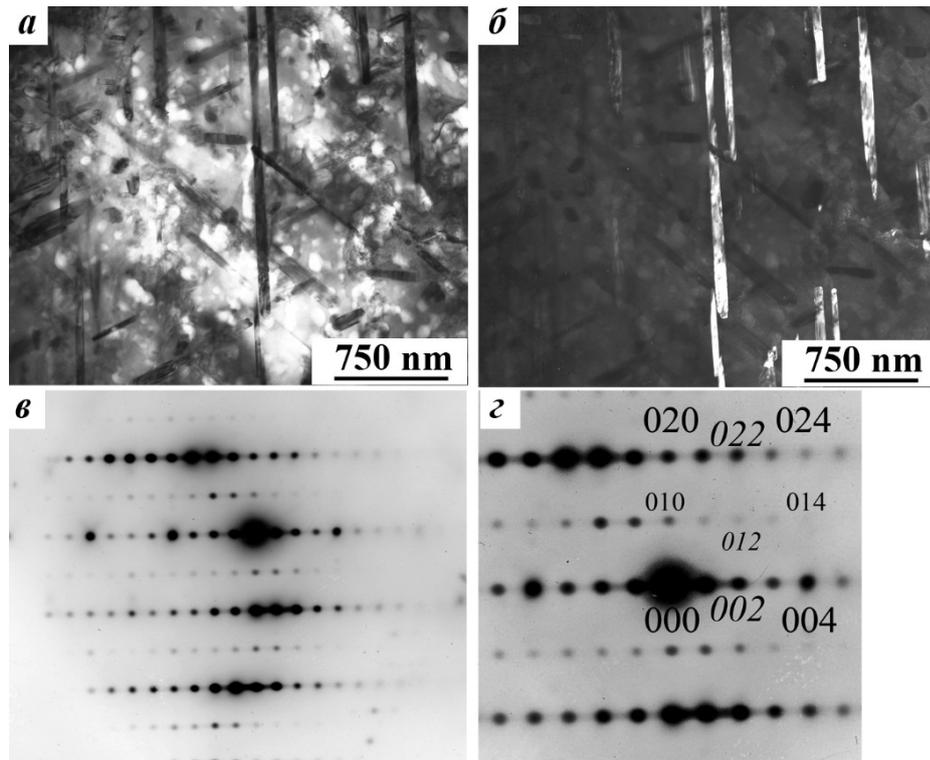


Рисунок 4.15 – Светлопольное (а), темнопольное (б) ПЭМ изображения и микроэлектроннограмма ось зоны (о.з.) избыточной фазы – $[100]$ (в, г) при комнатной температуре $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ti}_{20}$ сплава и ее расшифровка

Литой сплав номинального состава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ti}_{25}$ также отличается неравномерным химическим составом (см. рисунок 4.17, таблицы), с локальным перекосом в сторону Ni при снижении Mn и Ti, что, вероятно, связано с образованием указанных избыточных трехкомпонентных фаз. При большем увеличении (рисунок 4.17, в) в теле зерна можно различить структуру, похожую на дендритную или эвтектоидную.

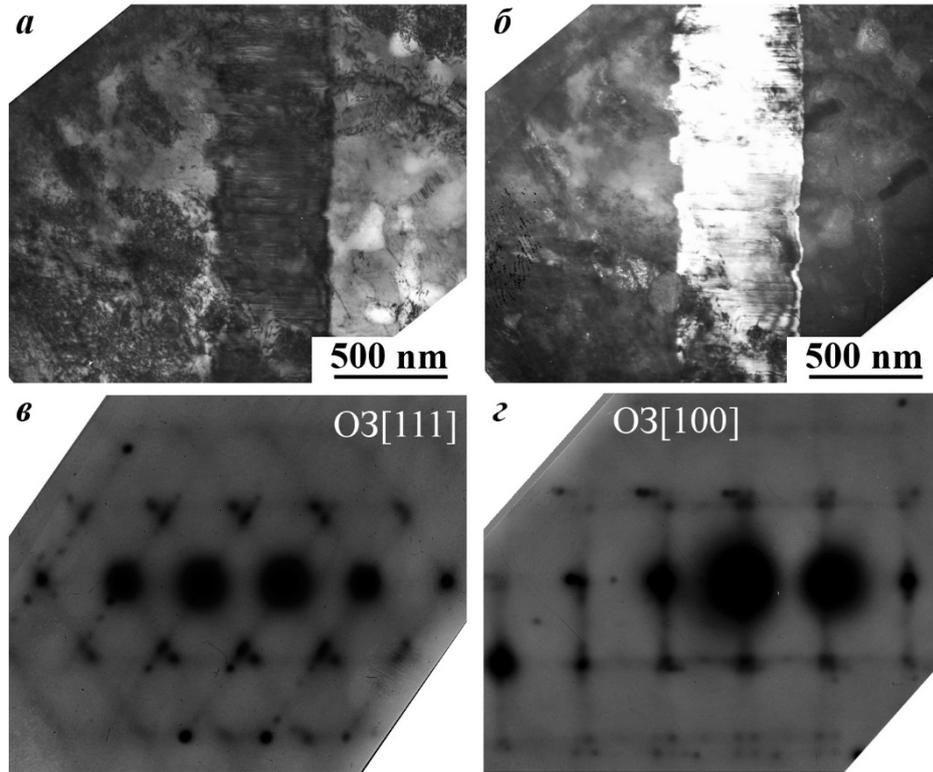


Рисунок 4.16 – Светлопольное (а), темнопольное (б) ПЭМ изображения и микроэлектронограммы (в, г) сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ti}_{20}$ при комнатной температуре

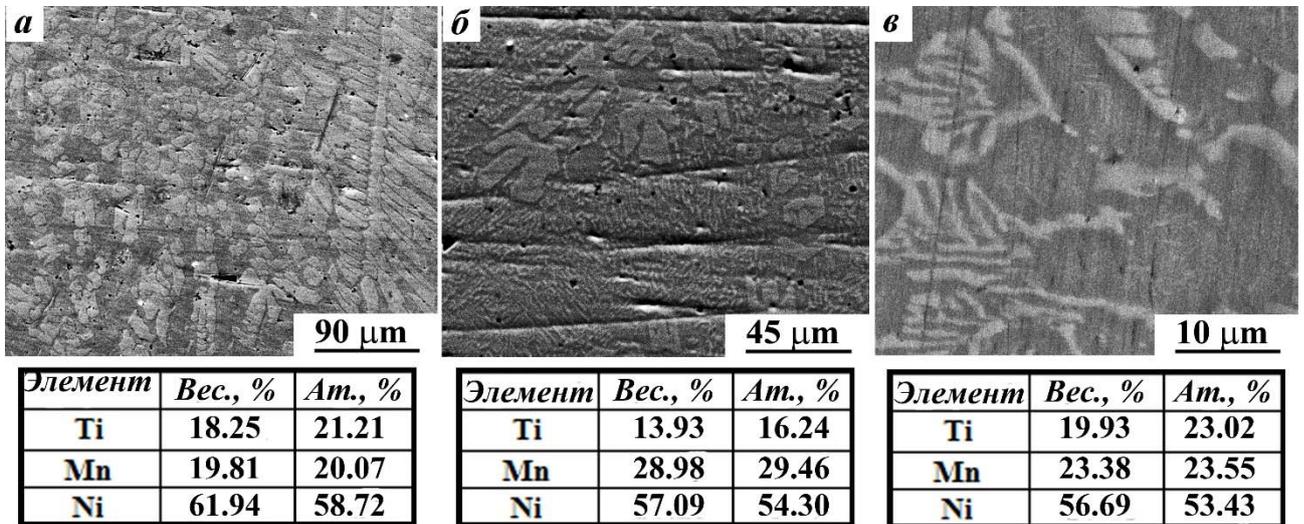


Рисунок 4.17 – Типичная микроструктура РЭМ сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ti}_{25}$ при комнатной температуре и химический состав соответствующих областей в поперечном сечении слитка

И по данным ПЭМ в структуре B2 аустенита присутствуют частицы избыточных фаз (рисунок 4.18). Электронограммы демонстрируют сечения обратной решетки матрицы, характерной для сверхрешетки B2. На электронограммах присутствуют тяжи диффузного рассеяния в направлениях $\langle 110 \rangle^*$, а на электронно-микроскопических изображениях присутствует характерный твидовый контраст.

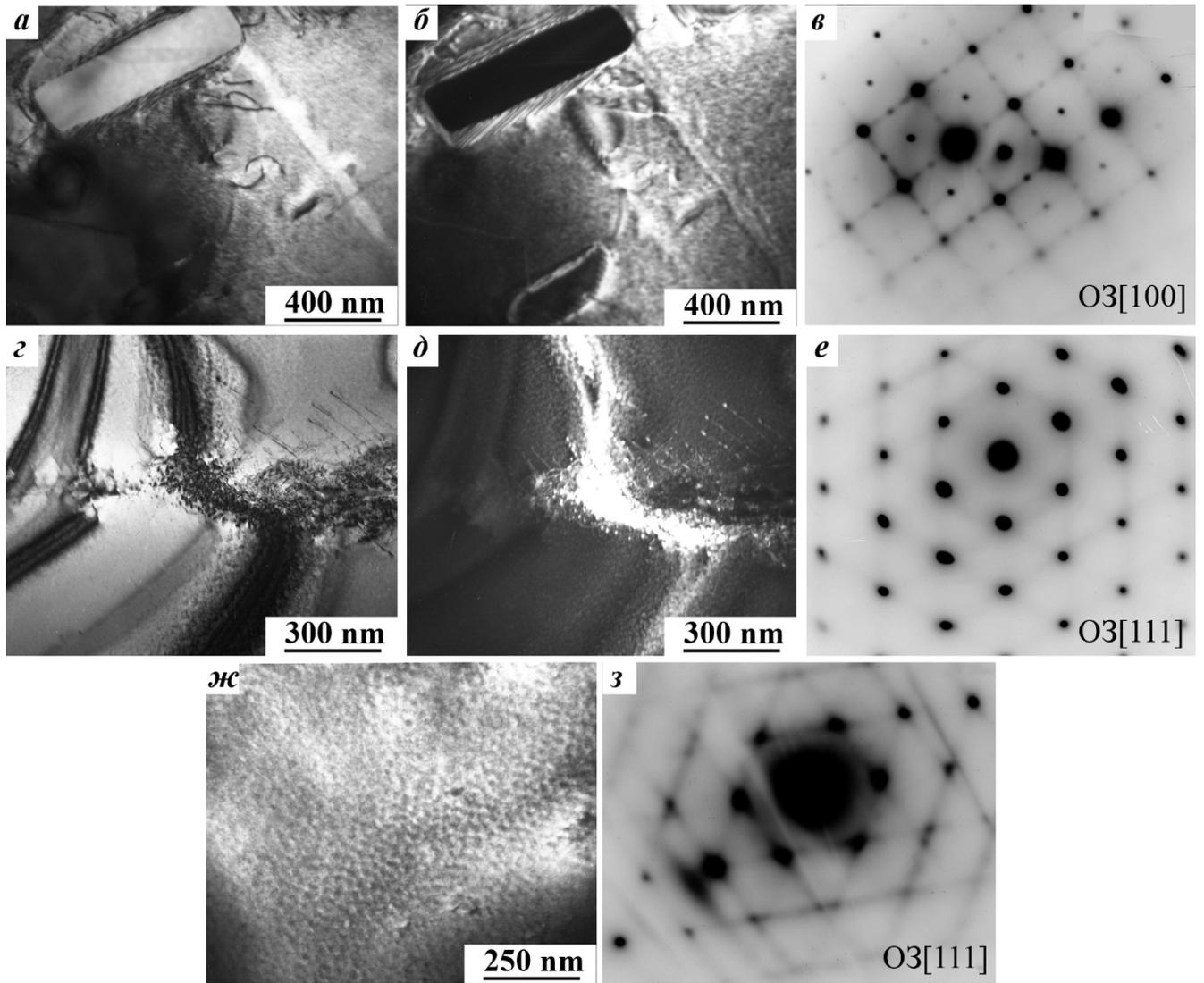


Рисунок 4.18 – Светлопольные (а, г) и темнопольные (б, д, ж) ПЭМ изображения и микроэлектронограммы (в, е, з) сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ti}_{25}$ и при комнатной температуре

На шлифах сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{20}\text{Ti}_{30}$ также обнаружена сложная картина распределения фазового и химического состава. Выделения вторых фаз различной дисперсности равномерно распределены по плоскости шлифа (рисунок 4.19). Локальный элементный состав по данным химического микроанализа отличается превышением содержания Ni и дефицитом Mn и Ti по сравнению с номинальным.

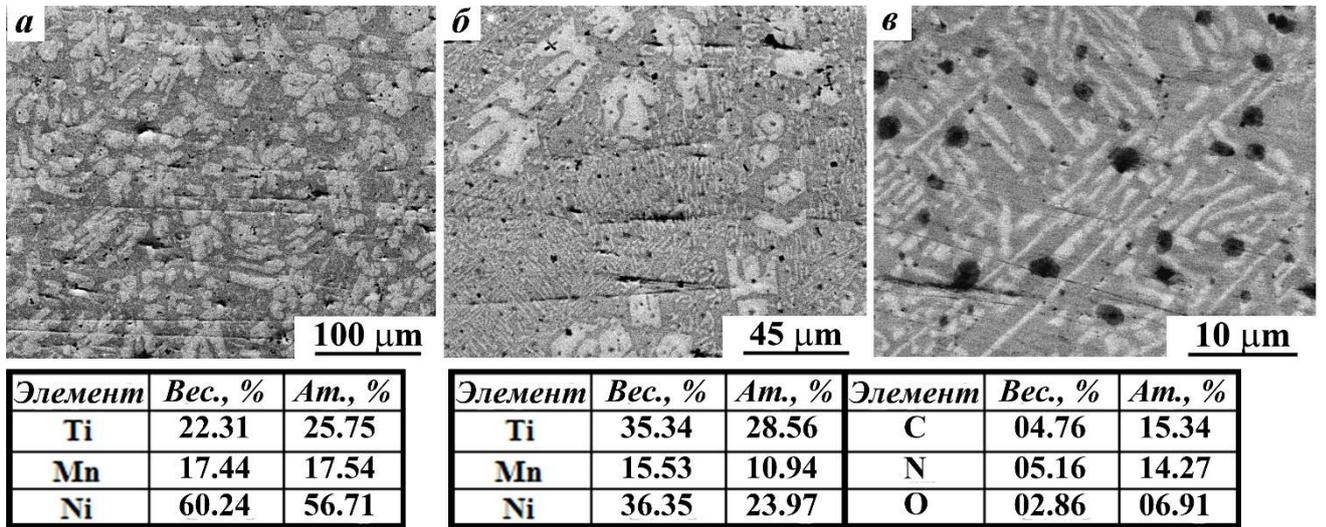


Рисунок 4.19 – Типичная микроструктура РЭМ сплава $Ni_{50}Mn_{20}Ti_{30}$ при комнатной температуре и химический состав слитка.

Данные ПЭМ, полученные на образцах сплава $Ni_{50}Mn_{20}Ti_{30}$, представлены на рисунке 4.20. Показано, что частицы пластинчатой формы расположены определенным образом по типу Видманштетта. Они характеризуются наличием полос контраста смещения типа дефектов упаковки вследствие когерентной связи по плоскостям габитуса.

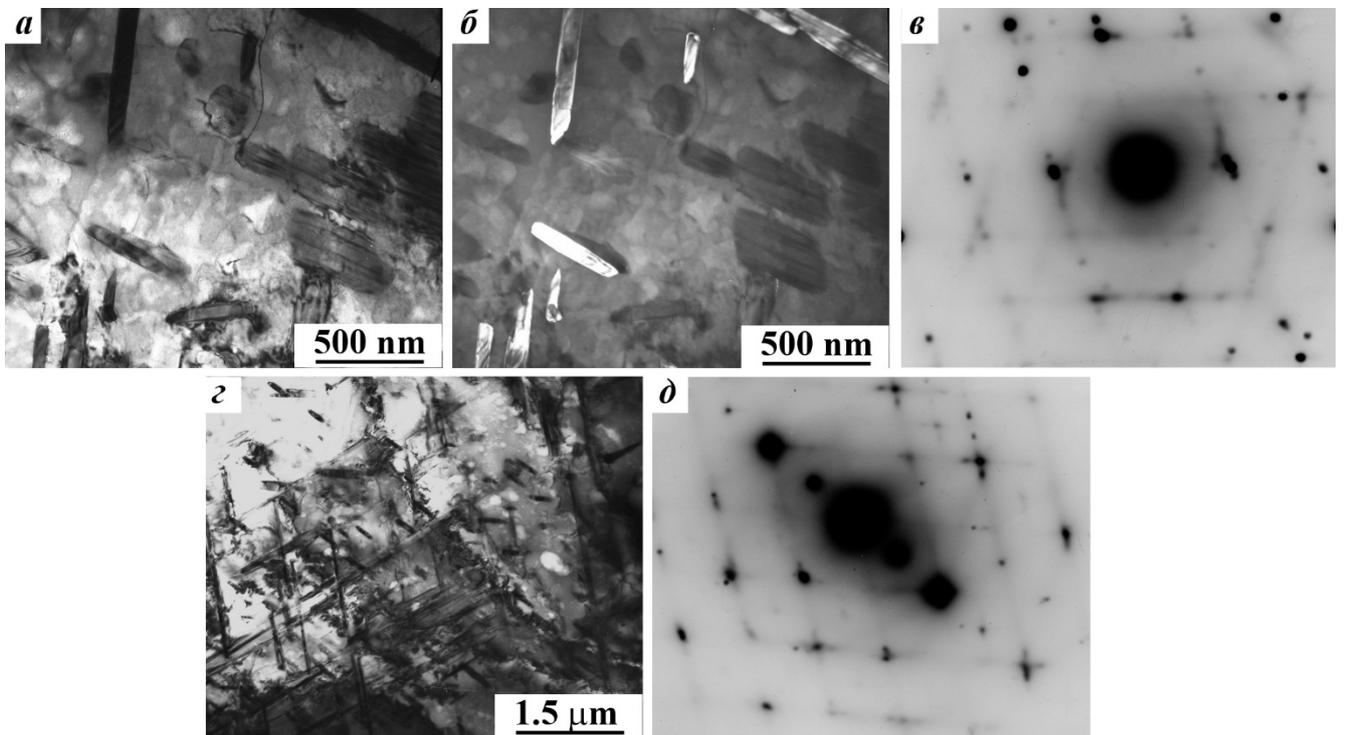


Рисунок 4.20 – Светлопольные (а, г), темнопольные (б) ПЭМ изображения включений избыточной фазы $Ni_3(Mn,Ti)$ и микроэлектроннограммы (в, д) сплава $Ni_{50}Mn_{20}Ti_{30}$ и при комнатной температуре

Выводы по главе 4

1. По результатам выполненных исследований обнаружено, что в трехкомпонентных сплавах системы Ni-Mn-Ti квазибинарного разреза NiMn – NiTi высокотемпературная аустенитная фаза атомно упорядочена по типу B2 – сверхструктуры, одна из подрешеток которой заполнена атомами Ni, а в другая – статистически атомами Ti и Mn.
2. Впервые построена полная фазовая диаграмма мартенситных превращений в тройных сплавах NiMn – NiTi и измерены критические температуры мартенситных переходов в диапазоне составов от 0 до 15 ат. % Ti с образованием фаз L1₀ и 10M, вычислены параметры их атомно-кристаллической структуры. Сделан вывод, что в сплавах имеет место высокообратимый термоупругий механизм мартенситного превращения, который воспроизводился после различных режимов термообработки.
3. Электронно-микроскопически установлено, что мартенсит исследованных сплавов имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких пластинчатых и внутренне двойникованных когерентных кристаллов с плоскими границами габитусов, близкими $\{110\}_{B2}$. Система двойникового сдвига мартенсита наследуется от мягкой моды $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle$ решетки B2-аустенита.
4. Показано, что в предмартенситном состоянии аустенит исследованных сплавов может быть описан ближним порядком атомных смещений по типу будущей мартенситной фазы в основном посредством коррелированных сдвиговых смещений по системе $\{101\}\langle 101\rangle_{OFC}$ с образованием нанолокализованных структур промежуточного типа.
5. Обнаружено, что тройные квазибинарные сплавы Ni₅₀Mn_{50-x}Ti_x с содержанием Ti(x) более 15 ат. % при кристаллизации испытывают распад с выделением избыточных тройных длиннопериодных упорядоченных по типу 4H фаз Ni₂(Mn,Ti), обогащенных никелем в интервале от 53 до 59 ат. %.
6. Поскольку температуры термоупругих мартенситных превращений в данной группе сплавов изменяются в очень широком диапазоне, для применения в определенном интервале температур эксплуатации может быть подобран сплав требуемого химического состава.

5 Влияние легирования алюминием на структуру и особенности мартенситных превращений в тройных сплавах квазибинарного разреза NiMn – NiAl

В данной главе исследовано влияние легирования алюминием на особенности структуры и термоупругие мартенситные превращения, измерены их критические точки прямых (M_s , M_f) и обратных (A_s , A_f) переходов в сплавах $Ni_{50}Mn_{50-y}Al_y$ ($0 \leq y \leq 25$ ат. %) квазибинарного разреза NiMn – NiAl (см. таблицу 5.1) [141].

5.1 Резистометрия сплавов

Выполненные нами измерения $\rho(T)$ показали, что мартенситное превращение во всех тройных изученных сплавах $Ni_{50}Mn_{50-y}Al_y$ сопровождалось ростом $\rho(T)$. Рисунок 5.1 наглядно демонстрирует изменения положения критических точек фазового перехода в сплавах и наклона кривой электросопротивления в зависимости от концентрации алюминия.

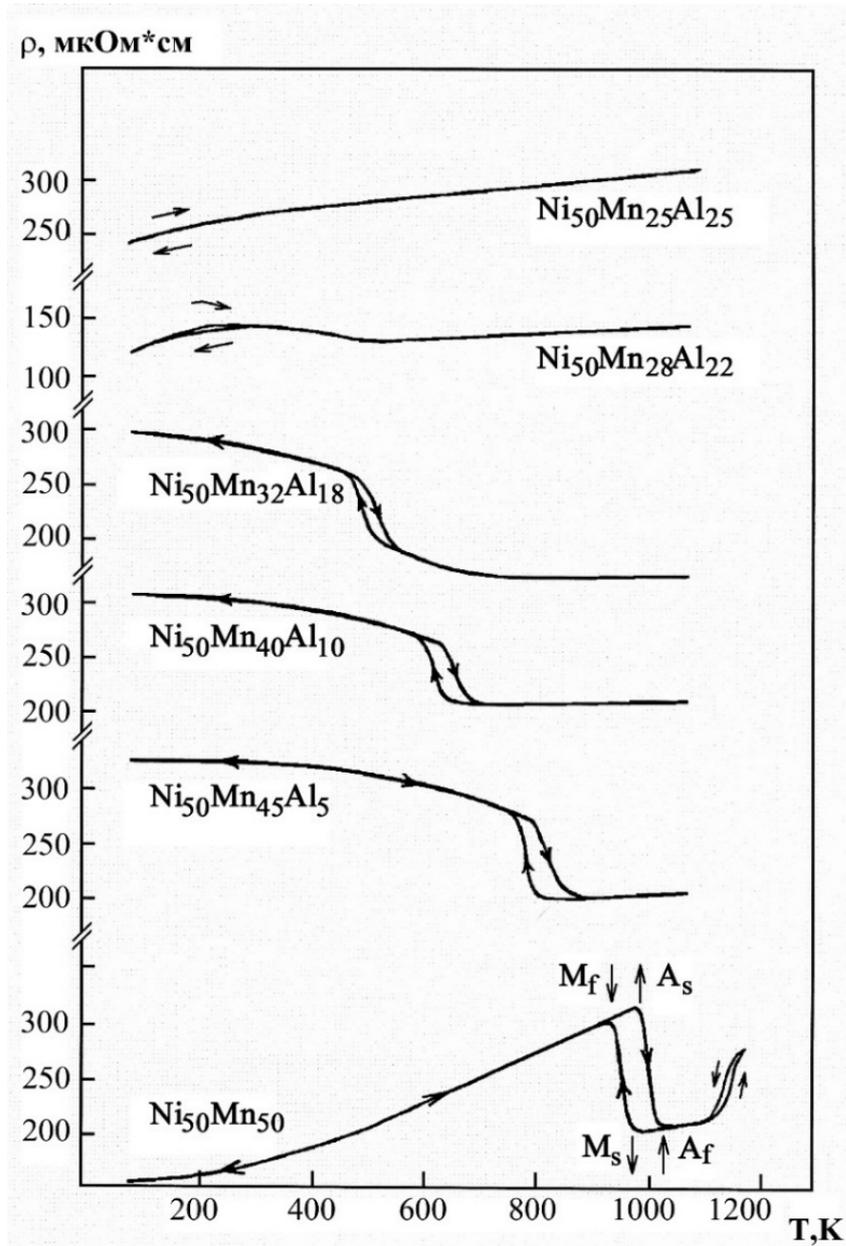


Рисунок 5.1 – Зависимость электросопротивления $\rho(T)$ от легирования алюминием системы сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ ($y = 0, 5, 10, 18, 22, 25$)

Переход сопровождается узким температурным гистерезисом, что указывает на его высокообратимый и, следовательно, термоупругий мартенситный механизм. Величина электросопротивления возрастает при снижении температуры в зависимости от концентрации алюминия практически не меняется. Также обращает на себя внимание изменение температур превращения и наклона «петель» гистерезиса при увеличении содержания алюминия. Значения критических температур M_s , M_f , A_s , A_f и характеристик гистерезиса, определенные для изученных сплавов, приведены в таблице 5.1. Только сплав с содержанием алюминия 25 ат. % не испытывал мартенситного превращения в интервале температур от 100 до 1000 К.

Таблица 5.1 – Химические составы и средние электронные концентрации сплавов, критические температуры и значения гистерезиса мартенситного превращения сплавов системы Ni₅₀Mn_{50-y}Al_y

Ni ₅₀ Mn _{50-y} Al _y		Температура превращения, К						Величина гистерезиса Δ, К						
y, ат %	e/a	T _{B2/L21} [108]	T _C [108]	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											

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

Как известно, анализ гистерезисных явлений при МП позволяет сделать вполне определенные выводы о его механизме, нетермоупругом или термоупругом. Узкий температурный гистерезис свидетельствует о существенно малой величине движущей силы и термоупругой природе превращения в них, собственно и определяя термоупругий эффект равновесия его термического (химического) и упругого факторов. При этом, как уже отмечалось, в межкритическом интервале температур, в частности, существуют два типа кривых замкнутых петель гистерезиса: когда A_s больше M_s , или, напротив, A_s меньше M_s и, соответственно, выделяют переходы первого и второго типа.

Действие запасенной упругой энергии сплавом в мартенситном состоянии при обратном превращении в аустенит наряду с химическим стимулом особенно ярко влияет на начало обратного термоупругого перехода, индицируя его даже раньше, при более низких температурах, чем прямого [11]. Из анализа данных в таблицы 5.1 следует, что ТМП в бинарных сплавах и тройных с содержанием алюминия 5 ат. % и 10 ат. % относится к первому типу (хотя M_s примерно равна A_s), а в сплавах с содержанием алюминия 18 ат. % и 22 ат. % - ко второму типу (A_s меньше M_s). Кроме того, можно отметить, что прямое и обратное мартенситное превращение, судя по характеристикам гистерезиса, во всех сплавах отличается в целом симметричным гистерезисом, т.е. ($M_s - M_f$) близки ($A_s - A_f$), ширина гистерезиса растет только с понижением температур переходов в криогенной области.

5.2 Рентгеноструктурный фазовый анализ и измерения твердости сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$

По данным РФСА был определен фазовый состав всех исследованных сплавов. Установлено, что в зависимости от легирования изменяется структура сплавов. Так, расчеты рентгенограмм показали, что сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Al}_5$ при комнатной температуре находился в состоянии мартенсита со структурой $L1_0$, как и бинарные сплавы (рисунок 5.2, а) [142].

Сплавы с содержанием Al, равным 10 и 18 ат. %, при комнатной температуре находились в мартенситном состоянии с длиннопериодной структурой (см. рисунок 5.2, б). При расшифровке рентгенограмм был определен тип кристаллической решетки, который соответствовал моноклинной $14M$, имеющей параметры: $a = 0,4322$ нм, $b = 0,2709$ нм, $c = 2,964$ нм, $\beta = 95,38^\circ$. В сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$ наряду с аустенитной $B2$ -фазой с параметром решетки $a = 0,2911$ нм наблюдался орторомбический $10M$ мартенсит с параметрами: $a = 0,438$ нм, $b = 0,507$ нм, $c = 2,132$ нм.

В сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Al}_{24}$ регистрировалась только атомноупорядоченная $B2$ -фаза, а в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$ – смесь двух фаз ($B2 + L2_1$), где $L2_1$ – сверхструктура еще более высокого ранга, о чем свидетельствовало наличие дополнительных отражений типа – 111, 331 и т.д., а также значительное изменение интенсивности пиков по сравнению с предыдущим сплавом. $B2$ -сплав частично упорядочивается в сверхструктуру еще более высокого ранга $L2_1$, поскольку температура упорядочения относительно низкая, это затрудняет кинетику упорядочения. Известно [94], что образование $L2_1$ фазы заметно понижает температуру мартенситного превращения, или как, в данном случае, переход подавляется. В таблице 5.2 приведены типы фаз, а также параметры их кристаллических решеток в сплавах с содержанием алюминия от 0 до 25 ат. %.

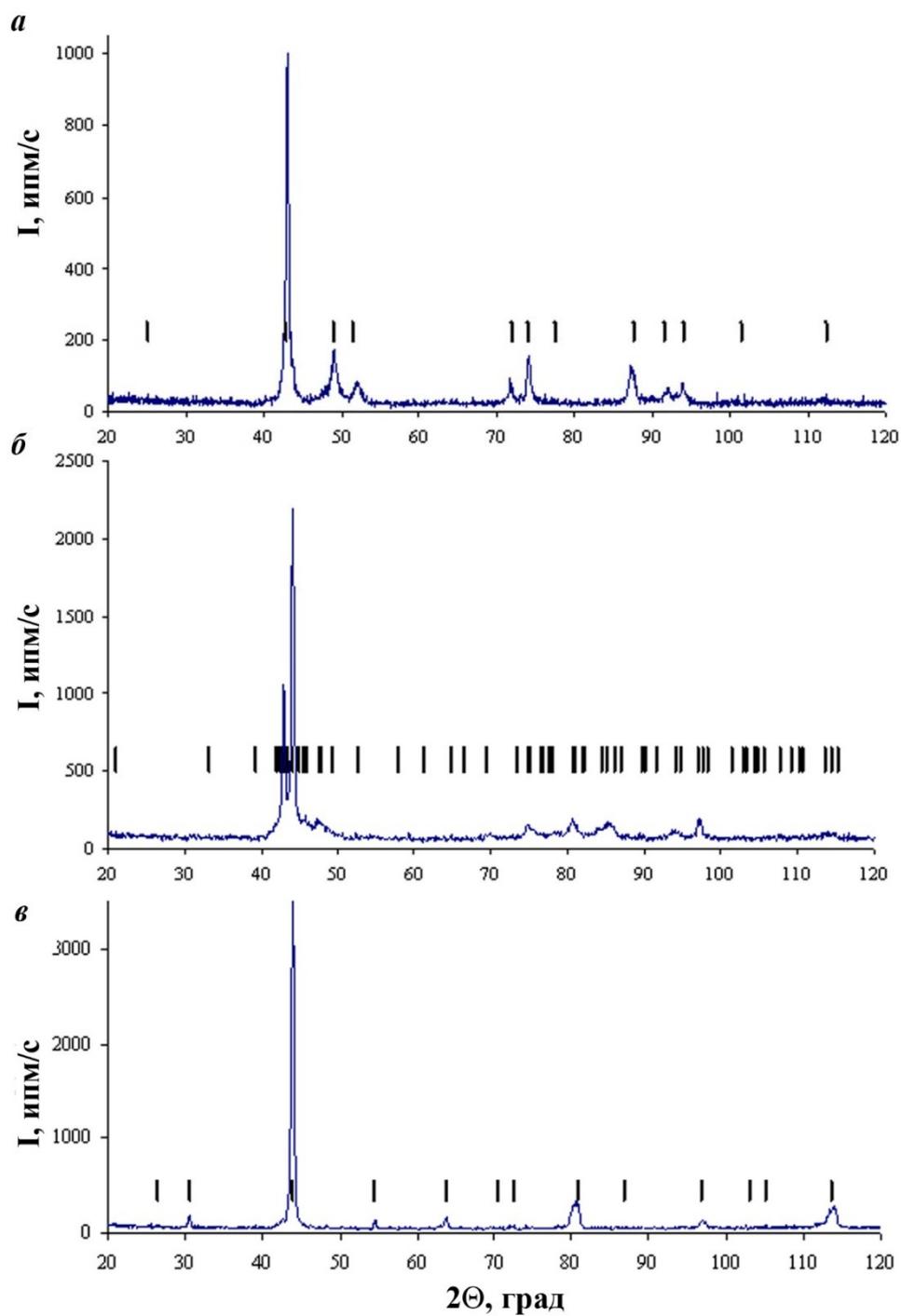


Рисунок 5.2 – Типичные рентгенограммы сплавов: а - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, б - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$,
в - $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$

Таблица 5.2 – Фазовый состав и параметры кристаллических решеток сплавов системы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$, определенные методом РСФА

y, ат.%	Фаза при комнатной температуре	Параметры кристаллической решетки			
		a, нм	b, нм	c, нм	β , °
0	L1 ₀	0,3740		0,3520	
10	L1 ₀	0,3762		0,3451	
18	14M	0,4322	0,2709	2,9640	95,38
20	10M	0,4399	0,2701	2,1401	
22	10M	0,4401	0,2701	2,1400	
	B2	0,2916			
24	B2	0,2917			
25	L2 ₁	0,5830			

По результатам комплексных исследований электросопротивления и РФСА была построена полная фазовая диаграмма ТМП, определяющая зависимость критических температур от химического состава и электронной концентрации сплавов квазибинарного разреза NiMn – NiAl (рисунок 5.3, таблица 5.1).

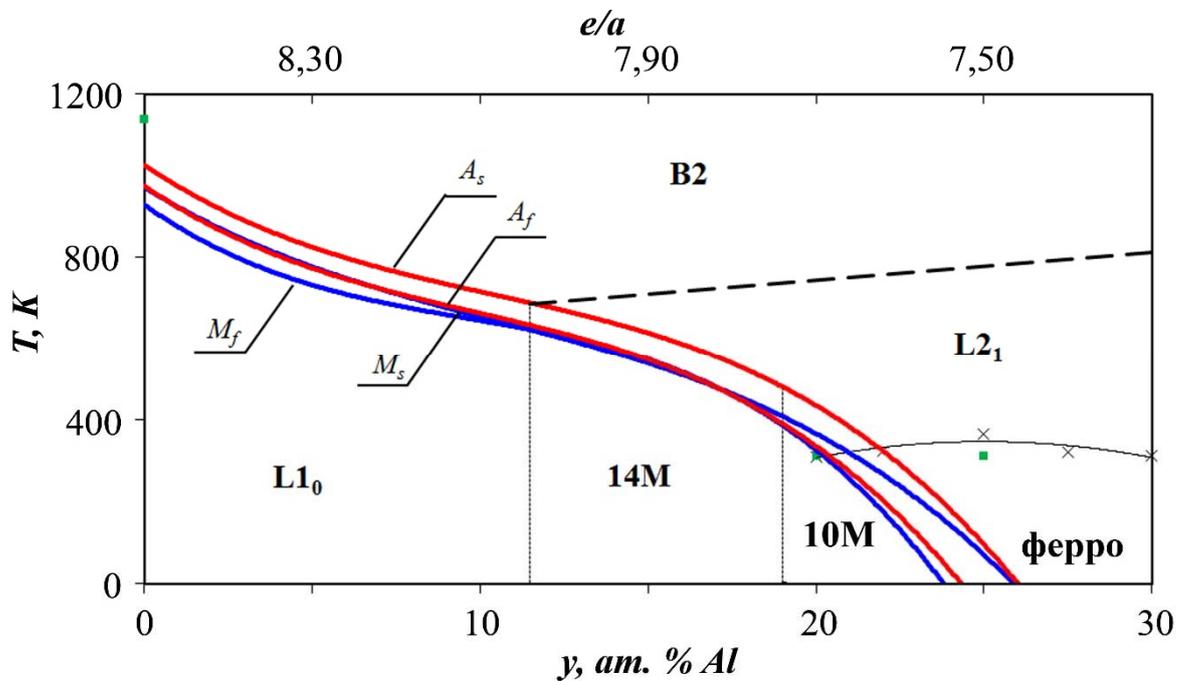


Рисунок 5.3 – Фазовая диаграмма мартенситных превращений сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Al}_y$ квазибинарной системы NiMn – NiAl. Дополнительно использованы данные о фазовом упорядочении B2→L2₁ и температуре Кюри [108] и температуре Нееля [42, 43, 55, 94]

Результаты измерений микротвердости приведены на диаграмме на рисунке 5.4. При легировании алюминием до 18 ат. % понижается сопротивление 14М мартенсита индентору твердомера. Можно предположить, что, находясь в предаустенитном состоянии с более низкими модулями упругости, данные сплавы имеют меньшую твердость.

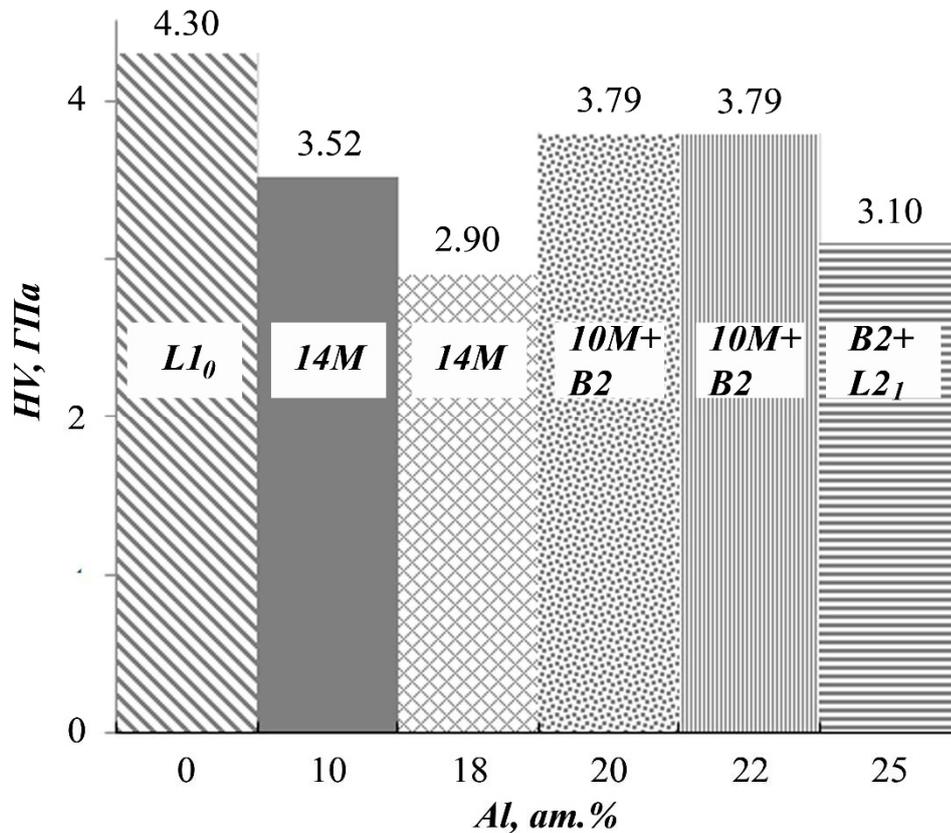


Рисунок 5.4 – Распределение микротвердости в зависимости от химического состава

Повышение микротвердости в сплавах с 20 и 22 ат. % Al может быть связано с дальнейшей сменой типа кристаллической структуры мартенсита от 14М к 10М. Данный факт коррелирует с тем, что критические температуры в данных сплавах близки к комнатной, при которой производились замеры микротвердости. Кроме того, повышение микротвердости в сплавах с 20 и 22 ат. % Al может быть связано с наличием в двухфазном (B2 + 10М)-сплаве мартенситных пластин, более тонких, чем в сплавах с меньшим содержанием легирующего компонента (рисунок 5.5), обеспечивающим дополнительное зернограничное упрочнение [102]. В сплавах с 24 и 25 ат. % Al тип сверхструктуры изменяется от B2 и L2₁ и микротвердость несколько снижается.

5.3 Микроструктура сплавов

Электронно-микроскопические исследования проводили при комнатной температуре на образцах, идентичных исследованным методом РФСА. На рисунке 5.5 представлены электронно-микроскопические изображения структур сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$, полученные на растровом электронном микроскопе.

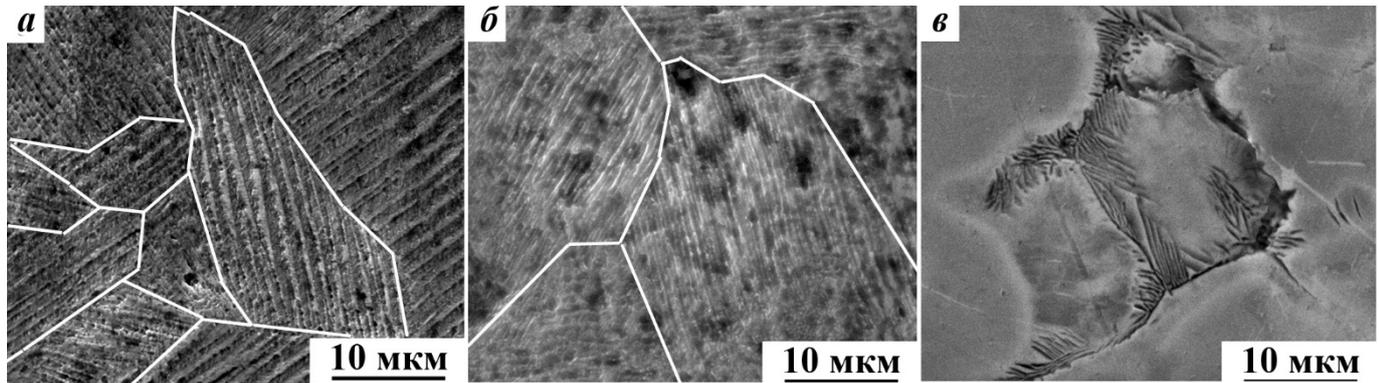


Рисунок 5.5 – Микроструктура РЭМ сплавов: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$ (а), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ (б), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$ (в)

Видно, что субструктура мартенсита характеризуется пакетно-пластинчатым строением. В более мелкодисперсных зернах (размером до 20 мкм) присутствовал, как правило, один пакет. Межзеренные границы часто имели округло-ступенчатую геометрию (рисунок 5.5, б). В более крупных зернах пакеты стыковались по межпакетным границам, которые также не являлись плоскими, хотя их разделяют когерентно сопряженные тетрагональные кристаллы (рисунок 5.5, а, б). На рисунке 5.6 приведены типичные электронно-микроскопические изображения на просвет структуры сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Al}_5$ и соответствующие микроэлектроннограммы. Анализ электронограмм показал, что мартенсит сплава упорядочен по типу $L1_0$ и двойникован относительно плоскости $\{111\}$, как и в бинарных сплавах Ni-Mn, рассмотренных в главе 3.

На рисунке 5.7 представлены электронно-микроскопические изображения на просвет структуры 14М-мартенсита сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$, полученные в режимах светлого поля (а – г) и прямого атомного разрешения (е, ж), а также соответствующая им микроэлектроннограмма (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. Субструктура представлена тонкими пластинами мартенситной фазы. На границах пакетов мартенситных пластин видны изображения стоками зернограницных misfit-дислокаций (рисунок 5.7, г).

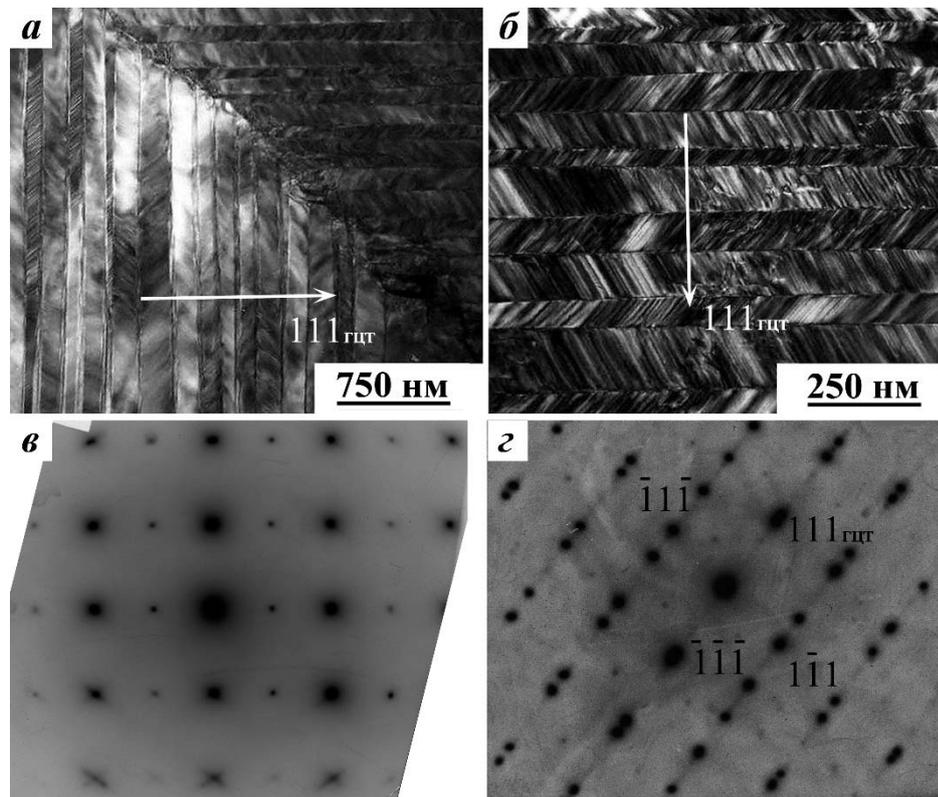


Рисунок 5.6 – Светлопольные ПЭМ изображения (а, б) и микроэлектронограммы (в – о.з. [112], г – о.з. [110]) $L1_0$ -мартенсита в сплаве $Ni_{50}Mn_{45}Al_5$

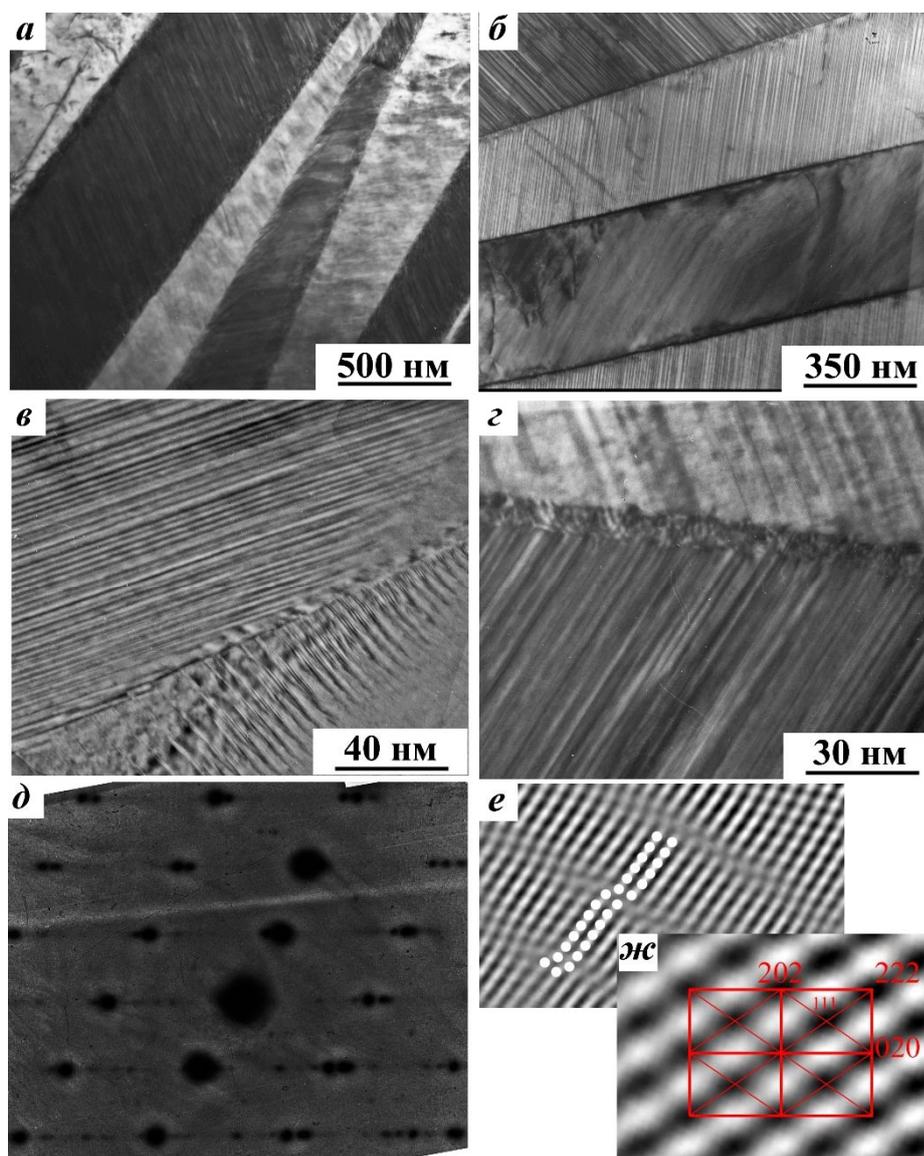


Рисунок 5.7 – Светлопольные ПЭМ изображения структуры 14М –мартенсита в сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$ (а – г), типичная микроэлектронграмма сплава (д) и прямое разрешение сплава (е), на котором для большей наглядности атомные ряды условно обозначены белыми кружочками, схема расшифровки Фурье-преобразования изображения прямого атомного разрешения (ж)

На рисунке 5.8 приведена аналогичная микроструктура сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$. Как видно на электронограммах, кристаллическая решетка мартенсита также 14М.

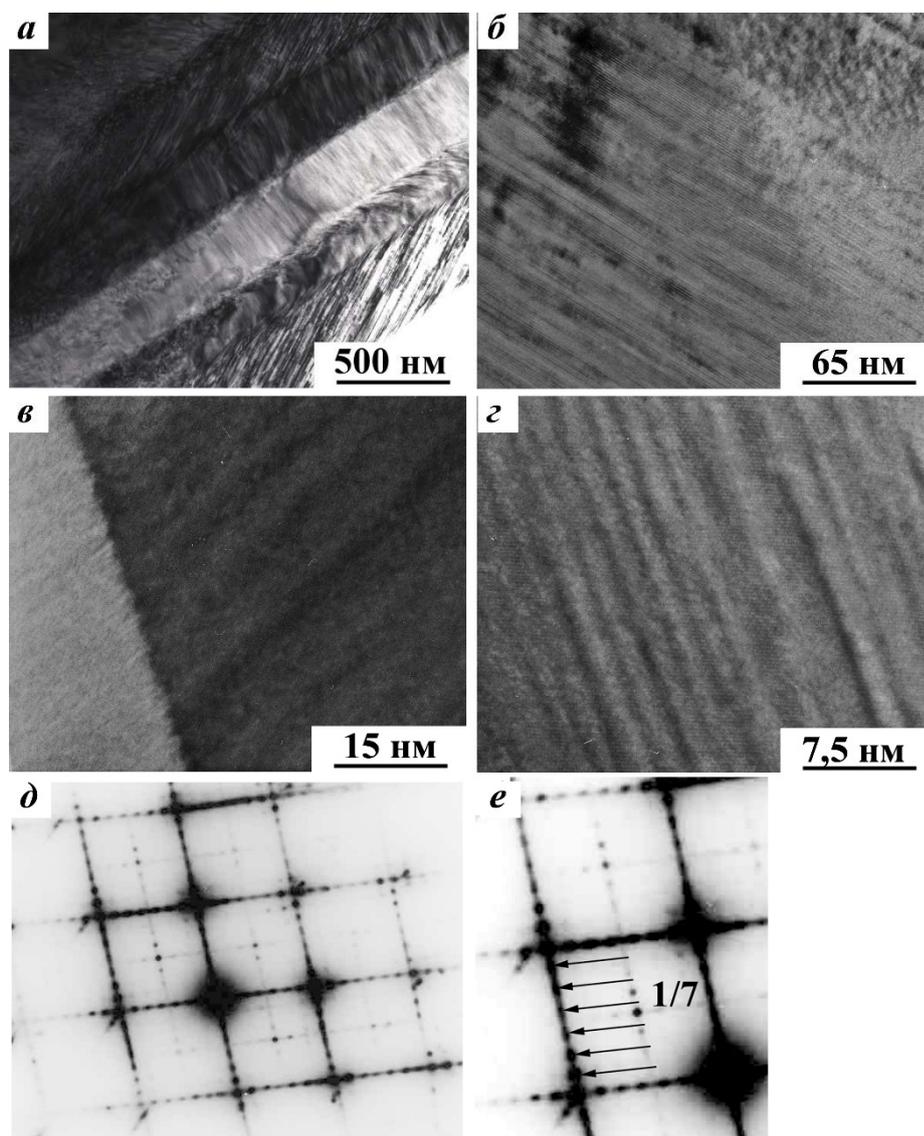


Рисунок 5.8 – Светлопольные ПЭМ изображения структуры 14М –мартенсита в сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ (а – г), типичная микроэлектронограмма сплава (д), увеличенный фрагмент микроэлектронограммы (е), изображение прямого разрешения сплава без Фурье-преобразования (в, г)

На рисунке 5.9, а представлены исходное изображение (фрагмент 5.8, в) и данные Фурье-анализа пластин мартенсита (рисунок 5.9, б).

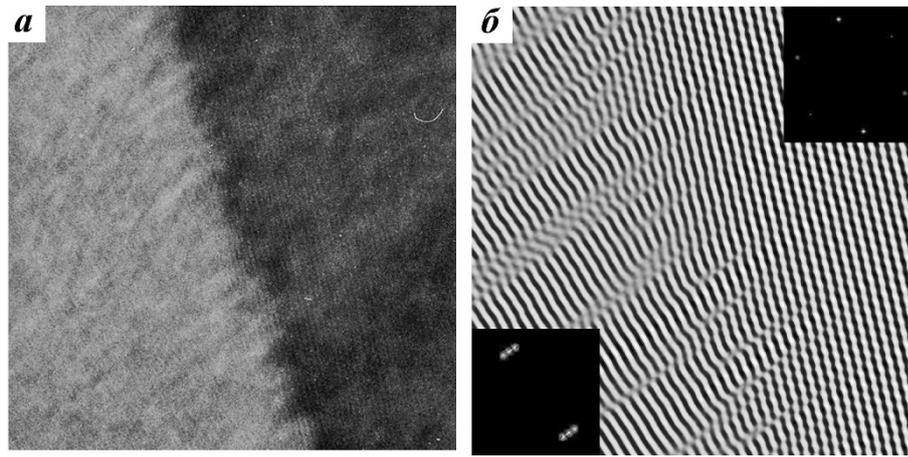


Рисунок 5.9 – Фрагмент изображения прямого разрешения границы кристаллитов сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{18}$ (а) и изображение его Фурье-преобразования (б)

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 микроэлектроннограммы содержали экстрарефлексы, расположенные эквидистантно на расстоянии $1/7$ (рисунок 5.7, д 5.8, д, е) между основными отражениями. На микроэлектроннограммах сплавов с концентрацией алюминия от 20 до 24 ат % наблюдались экстрарефлексы на $1/5$, индицируемые в базе длиннопериодного 10М-мартенсита. Совместный следовой анализ микрофотографий и микродифракций позволил установить, что мартенсит состоит из пакетов попарно двойникованных параллельных пластин с плоскими границами габитусов, близкими $\{110\}_{\text{B}_2}$ и тонкими вторичными двойниками внутри них, свидетельствуя о действии в каждом случае одной из 24 эквивалентных систем сдвига $\{011\} \langle 01\bar{1} \rangle_{\text{B}_2}$.

Как уже отмечалось, наличие в мартенситной структуре сплавов типичной иерархии пакетов кристаллов-двойников является следствием действия многозародышевого механизма превращения и результатом последующего аккомодационного адаптивного двойникования, прогрессирующего по мере охлаждения мартенсита в упругомягкой среде. Можно полагать, основной причиной образования хорошо организованной иерархии когерентных кристаллов-двойников в сплавах на основе Ni-Mn являются упругие анизотропные напряжения, возникающие и накапливаемые в процессе ТМП. О термоупругом механизме перехода также свидетельствует практическое отсутствие дислокаций в кристаллах L_{10} -мартенсита сплавов, в отличие от нетермоупругого мартенсита, характеризующегося сильным деформационным упрочнением за счет высокой плотности дислокаций [11].

Структура сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$ отличается от структур рассмотренных выше сплавов, менее легированных алюминием. Каждое зерно являлось двухфазным, в котором наблюдались в основном вблизи границ зерен мартенситные пластины в виде «ожерелья» вокруг аустенитного тела зерна (рисунок 5.5, в). Фазовый состав сплава подтверждается ДОРЭ-анализом. Если в

сплаве с 10 ат. % алюминия идентифицируется практически 100 % мартенситной фазы, то в сплаве с 20 ат. % алюминия сосуществуют В2-аустенит и мартенсит более низкой симметрии.

На рисунке 5.10, а, в представлены ДОРЭ-изображения мартенситной структуры сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$. Цветом обозначены ориентация каждой пластины или двойника согласно кодировке обратной полюсной фигуры. Было установлено, что отдельные кристаллиты ориентированы по отношению друг к другу под углом, близким к 90° , но отличным от него. Области поверхности образца, от которых были получены карты разориентировок, изображены на рисунке 5.10, б, г. При меньшем увеличении (рисунок 5.10, б) можно наблюдать несколько пакетов мартенситных пластин, находящиеся в пределах одного зерна. Об этом свидетельствует согласованная ориентировка кристаллитов в каждом пакете. На рисунках 5.10 в, г показан один пакет пластин. Карта ориентировок мартенситных пластин, показанная, на рисунках 5.10 в, г была получена от другого участка. Поэтому, индексы плоскостей, выходящих на поверхность образца, отличаются от предыдущих. Тем не менее, каждая пластина находится почти под прямым углом к соседней. Кроме того, внутри каждой пластины присутствуют двойники, которые не различимы на РЭМ-изображениях. Однако метод ДОРЭ-анализа достаточно чувствителен к подобным структурным изменениям. Поэтому внутренние двойники хорошо различимы на цветной карте разориентировок. На рисунке 5.10, в показаны внутренние двойники, ориентированные под углом 86 (или 94) $^\circ$ друг к другу. Под таким же углом они ориентированы к внутренним двойникам соседней пластины. Также ДОРЭ-анализ позволяет определить геометрические параметры мартенситных пластин. Толщина составляет единицы микрометров, а длина в десятки раз больше.

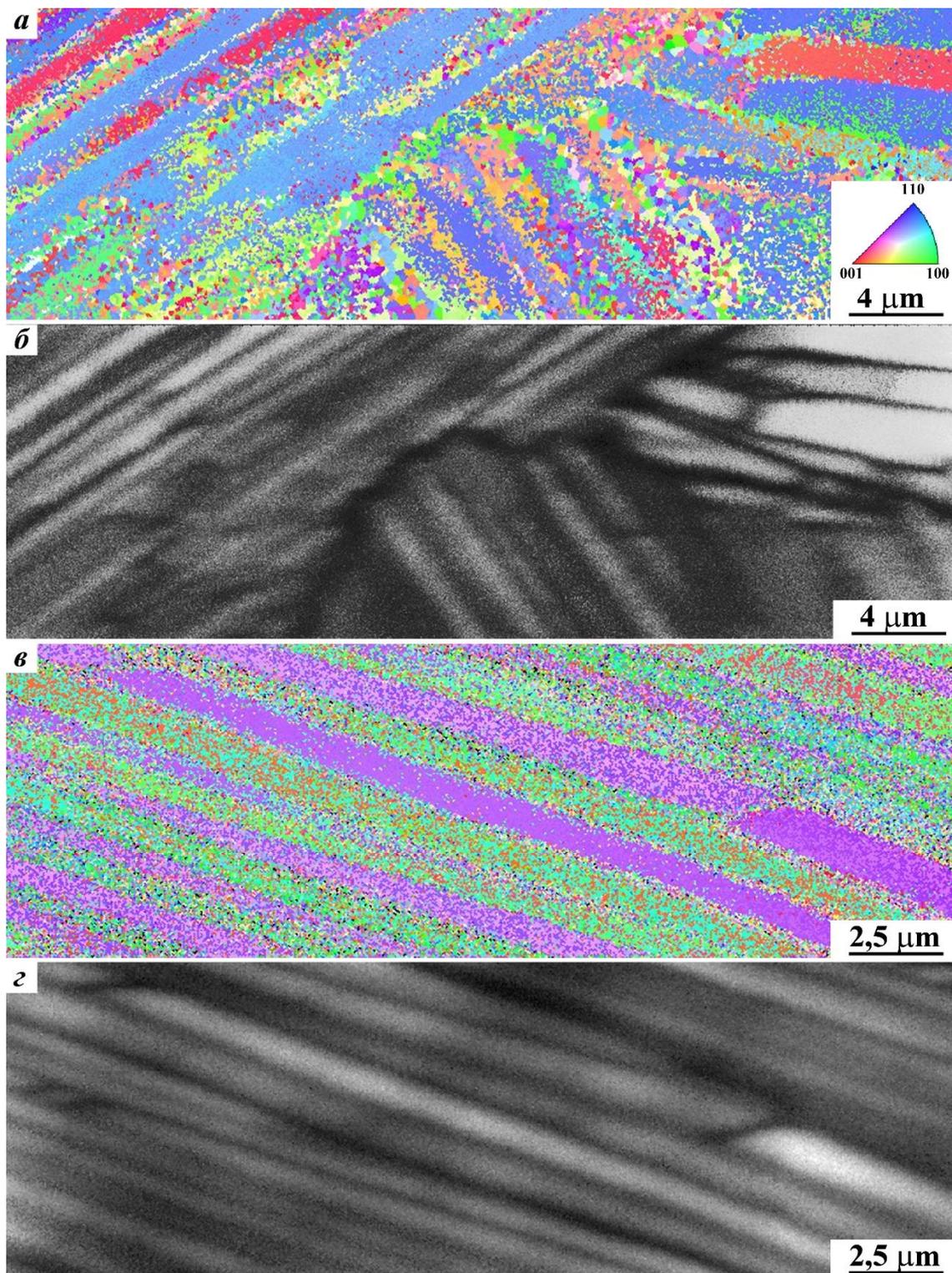


Рисунок 5.10 – ДОРЭ-изображения структуры сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Al}_{10}$ (а – г)

ДОРЭ-анализ проводили на сплавах аустенитного фазового состава. Так, например, на рисунке 5.11 видно, что сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$ имеет крупные зерна, размер которых изменяется в диапазоне от 100 до 1000 мкм. Структура сплава достаточно однородна. Каждое зерно обладает собственной независимой ориентацией.

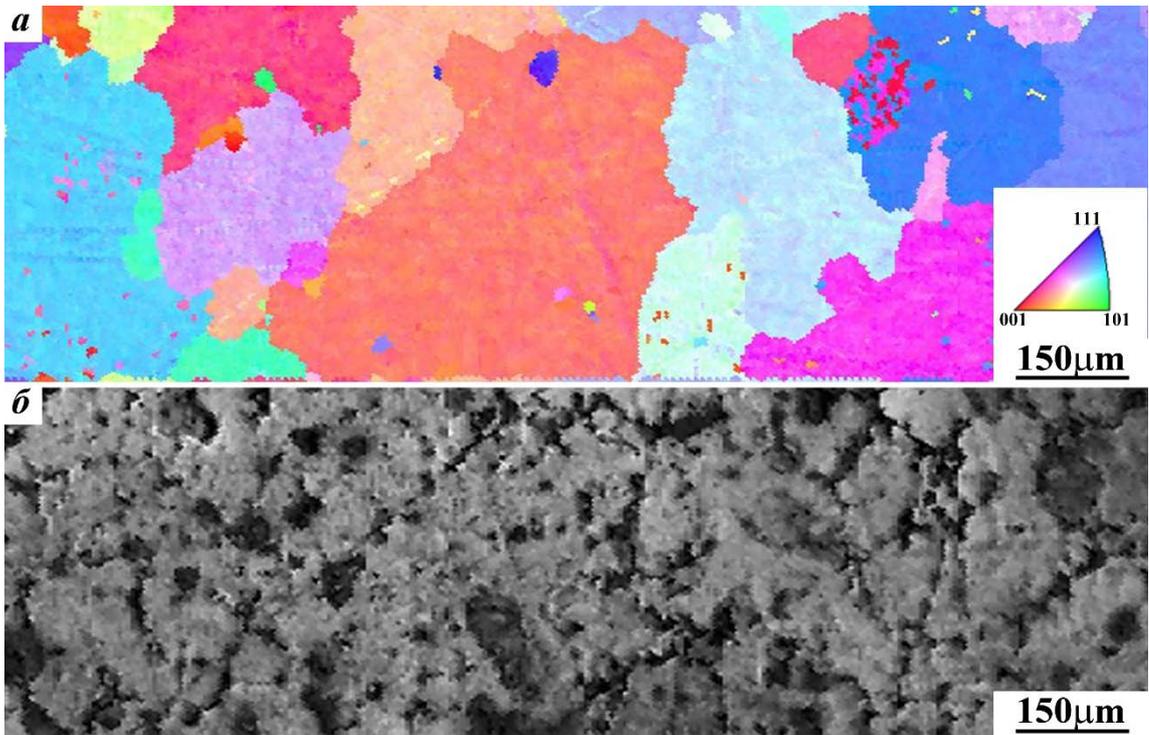


Рисунок 5.11 – ДОРЭ (а)-изображения и картина в режиме Image Quality зерен аустенита сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$ при комнатной температуре

Было проведено фрактографическое исследование сплавов после испытаний на изгиб с помощью растровой электронной микроскопии в режиме вторичных электронов. При этом изучали участок образца в месте излома для того, чтобы определить характер разрушения. На рисунке 5.12 приведено изображение поверхности излома образца состава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$. Из рисунка 5.12, а следует, что разрушение данного образца происходило хрупко. Такое поведение можно объяснить концентрацией напряжений в определенных областях поликристаллического сплава.

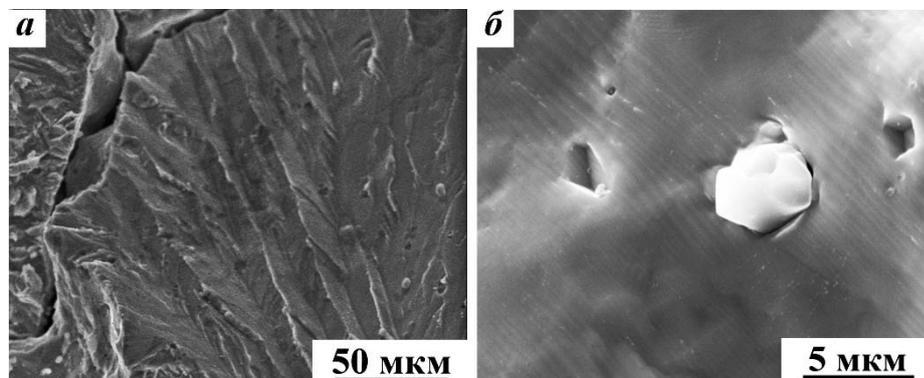


Рисунок 5.12 – Пластины мартенсита сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$, полученные в РЭМ режиме и фрактографии (а, б)

На рисунке 5.12, б показан увеличенный фрагмент поверхности разрушения. Как видно из рисунка, наличие неметаллических включений практически не влияет на механизм формирования мартенситных пластин и включения не являются центрами зарождения трещин.

Аналогичные исследования проводили на сплавах, легированных 22 и 25 ат % Al. Так например, электронно-микроскопические исследования на просвет показали, что сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Al}_{22}$ находится в аустенитном состоянии. Об этом свидетельствуют не только темнопольные и светлопольные фотографии структуры (рисунок 5.13, а, б), но и анализ микроэлектроннограмм и данные РСФА. На рисунок 5.13, в, г представлены электронно-дифракционные картины сплавов. Анализ показал, что полосы диффузного рассеяния, более интенсивные вблизи рефлексов, являются следами пересечения сферы Эвальда плоскими слоями рассеяния по $\{111\}^*$ обратной решетки, проходящими через ее узлы, за исключением 000. Наиболее сильное рассеяние сосредоточено вдоль тяжей $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$.

Как уже отмечалось в обзорной главе, закономерный характер диффузного рассеяния и твидового контраста обусловлен наличием в кристаллах локализованных кооперативных, преимущественно сдвиговых, смещений атомов [16, 19]. Плоские слои рассеяния по $\{111\}^*$ интерпретируются в упругомягких низко модульных кристаллах как следствие их дестабилизации по отношению к локальным смещениям плотноупакованных цепочек атомов по $\langle 111 \rangle$ и их сдвиговым корреляциям по плотноупакованным плоскостям типа $\{110\}$ и $\{112\}$. Данные явления указывают на то, что исследуемый сплав находился в предпереходном В2 - состоянии.

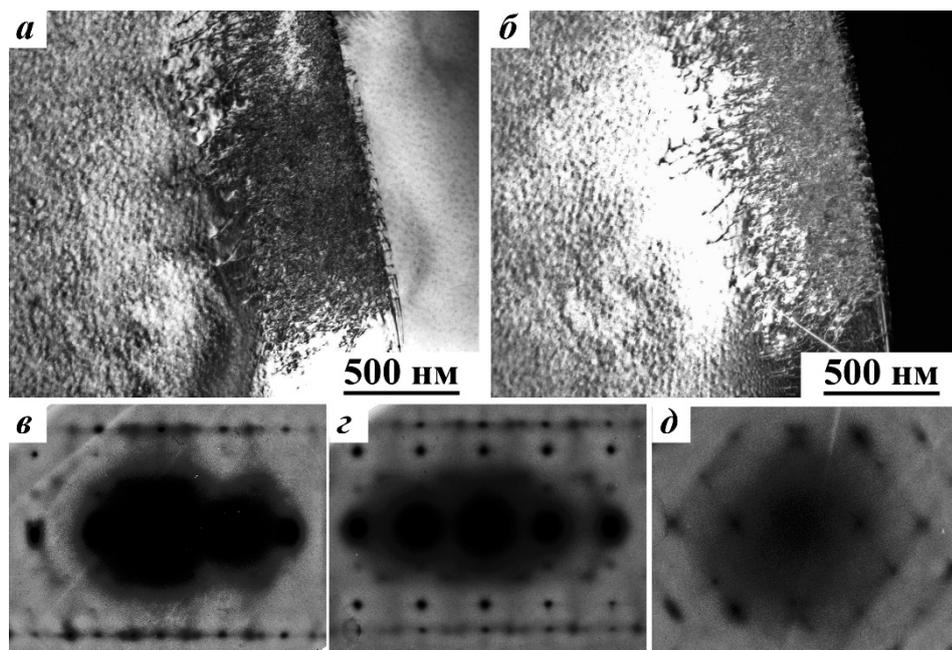


Рисунок 5.13 – Светлопольное (а), темнопольное (б) изображения микроструктуры и электронограммы (в – о.з [331], г – [112] д – о.з [110]) В2-аустенита сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Al}_{22}$

Фрактографический анализ (рисунок 5.14) показал наличие хрупкого «ручьистого» характера излома аустенитного сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Al}_{22}$ без ярко выраженных узоров рельефа, полученных на образце $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ (рисунок 5.12, а). При большем увеличении на поверхности изломов можно наблюдать небольшое количество областей, испытавших мартенситное превращение (рисунок 5.14, в, г). Данный переход, по видимому, осуществился за счет приложенных напряжений и последующей деформации образца и является деформационно-индуцированным. Как показано на рисунке 5.14, г, неметаллические включения не влияют на процесс и характер разрушения образца.

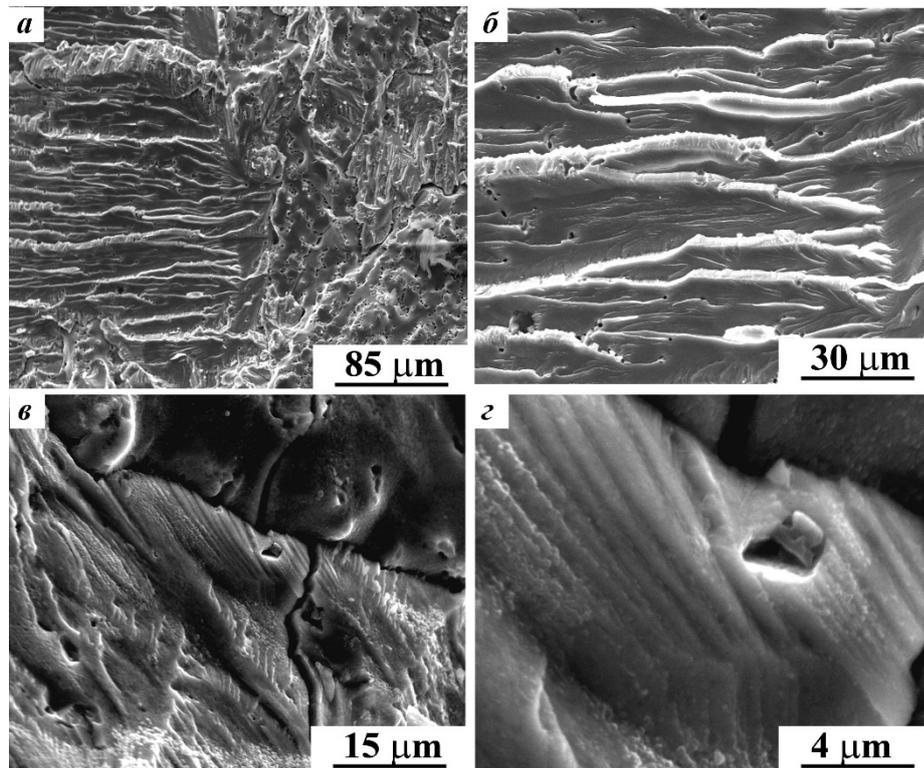


Рисунок 5.14 – Фрактографические изображения сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Al}_{22}$ (а – г)

Кристаллическая решетка сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25}$, согласно РСФА, упорядочена по типу L_{21} . На электронограммах, представленных на рисунках 5.15, в, г представлены дифракционные картины, идентичные дифракциям В2- или L_{21} -фазы. На них отчетливо видны диффузные эффекты в виде тяжей и сателлитов. Кроме того, внутризеренная структура сплава имеет твидовый контраст (рисунок 5.15, а, б). Данные эффекты свидетельствуют о предпереходном состоянии сплава.

Фрактографические изображения также характеризуются «ручьистым» рисунком излома, однако направления развития трещин более хаотичны (рисунок 5.16). Также при большем увеличении можно наблюдать небольшие области превращенного сплава. Можно предположить,

что приложенные напряжения значительно повышают температуры мартенситного превращения как и в других сплавах с термоупругим мартенситным превращением

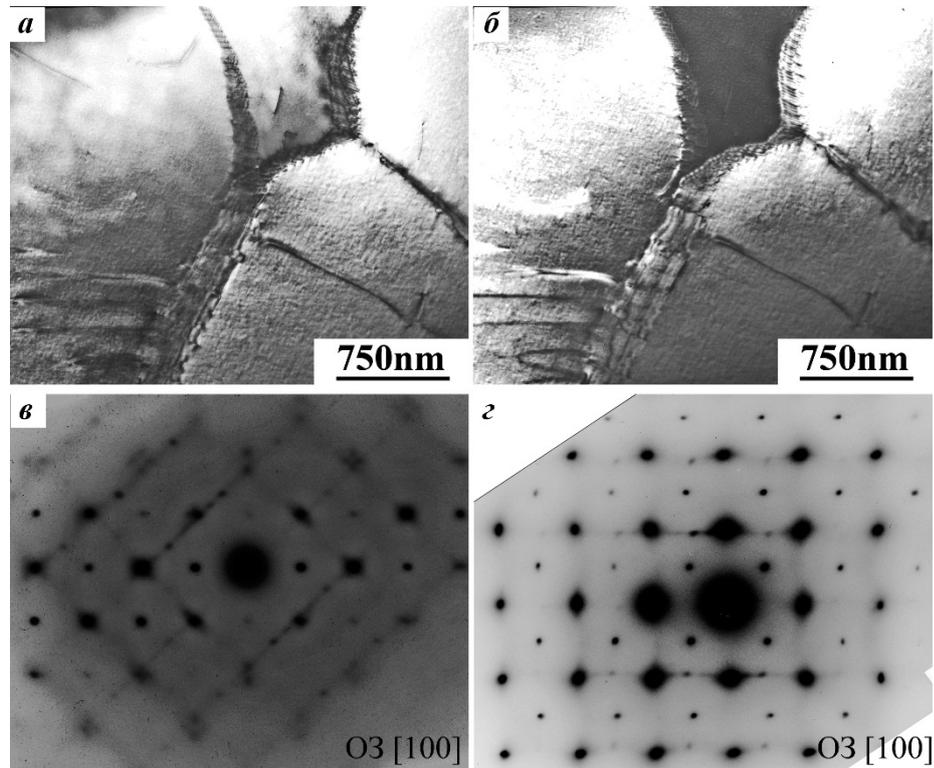


Рисунок 5.15 – Светлопольное (а), темнопольное (б) изображения микроструктуры и электронограммы (в, г) L_{21} -аустенита сплава $Ni_{50}Mn_{25}Al_{25}$

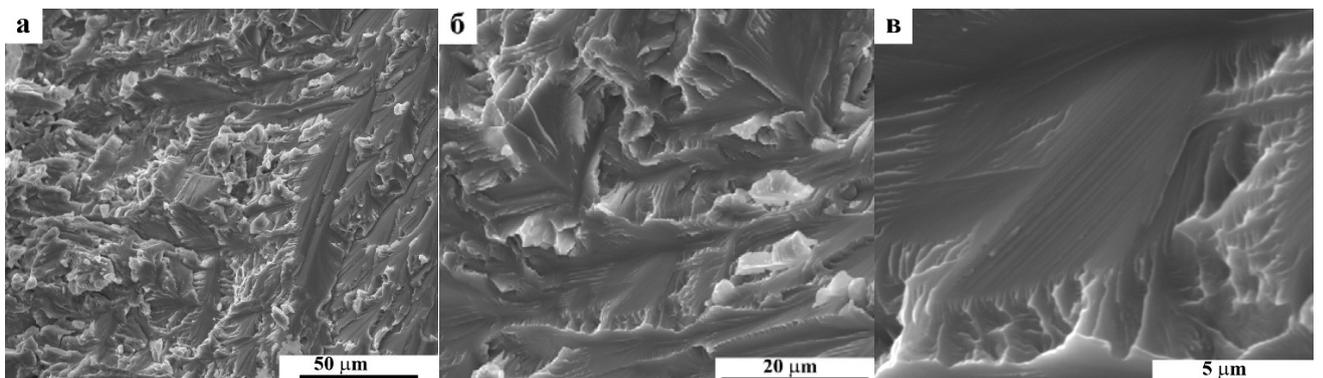


Рисунок 5.16 – Фрактографические изображения сплава $Ni_{50}Mn_{25}Al_{25}$ (а – в)

Известно, что деформация при комнатной температуре метастабильных B2 – сплавов может вызывать в них развитие механоиндуцированного мартенситного превращения.

Фрактографические исследования изломов показали, что разрушение сплавов в состоянии мартенсита происходит преимущественно хрупко по границам зерен и стыкам пакетов мартенситных кристаллов.

Выводы по главе 5

1. По результатам выполненных исследований обнаружено, что в трехкомпонентных сплавах системы Ni-Mn-Al квазибинарного разреза NiMn – NiAl высокотемпературная аустенитная фаза атомно упорядочена по типу В2-сверхструктуры, одна из подрешеток которой заполнена атомами Ni, а в другая – статистически атомами Al и Mn, а при содержании Al более 11,5 ат. % по типу L2₁-сверхструктуры, одна из подрешеток которой заполнена атомами Ni, а две другие – атомами Al и Mn.
2. Впервые построена полная фазовая диаграмма термоупругих мартенситных превращений в сплавах квазибинарного разреза NiMn – NiAl в широком диапазоне составов от 0 до 25 ат. %. Измерены критические температуры мартенситных переходов с образованием мартенситных фаз L1₀, 10M, 14M, вычислены параметры их кристаллических решеток.
3. Электронно-микроскопически установлено, мартенсит исследованных сплавов имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов пластинчатых и внутренне тонко двойникованных когерентных кристаллов с плоскими границами габитусов, близкими $\{110\}_{B2}$. Системы двойникового сдвига для всех типов мартенсита наследуется от мягкой моды $\{101\}\langle 10\bar{1}\rangle$ В2-аустенита.
4. Обнаружено, что в предмартенситном состоянии аустенит исследованных сплавов может быть описан ближним порядком атомных смещений по типу будущей мартенситной фазы в основном посредством коррелированных смещений по системе $\{101\}\langle 101\rangle_{OЦК}$ с образованием нанолокализованных структур промежуточного типа.
5. В исследованных метастабильных В2- и L2₁-сплавах при разрушении методом фрактографии обнаружено деформационно индуцированное мартенситное превращение в зоне долома образцов.
6. Поскольку температуры термоупругих мартенситных превращений в данной группе сплавов изменяются в очень широком диапазоне, для практического применения в определенном заданном интервале температур эксплуатации может быть подобран сплав требуемого химического состава.

6 Влияние легирования галлием на структуру и особенности мартенситных превращений в сплавах квазибинарного разреза NiMn – NiGa

В настоящей главе были систематически изучены структура и фазовые превращения в целом ряде трехкомпонентных квазибинарных сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-z}\text{Ga}_z$, ($19 \leq z \leq 25$) исследовано влияние легирования галлием на особенности структуры, фазового состава и возможность термоупругих мартенситных превращений, их критические точки при прямых (M_s , M_f) и обратных (A_s , A_f) переходах [143 – 145]. Поскольку сплавы с меньшим содержанием галлия были изучены более подробно [146 – 148] и аустенит в них является парамагнитным, нами основной упор в данных исследованиях был сделан на изучении сплавов квазибинарного состава с ферромагнитным $L2_1$ -аустенитом, способным демонстрировать магнитоуправляемые эффекты памяти формы.

6.1 Измерение критических температур мартенситного превращения

Из анализа температурного хода кривых $\rho(T)$ изученных сплавов видно, что при охлаждении мартенситное превращение ОЦК (B2) \rightarrow ГЦТ ($L1_0$) сопровождается ростом $\rho(T)$ (рисунок 6.1, а). При нагреве, напротив, $\rho(T)$ с характерными температурными гистерезисами изменяется в противоположную сторону.

Сплавы с ферромагнитным аустенитом целесообразнее исследовать магнитными методами. Температурные гистерезисы их магнитных свойств ведут себя противоположным образом по сравнению с электросопротивлением (рисунок 6.1). На рисунке 6.1, б приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости χ сплавов указанной системы, где $19 \leq z \leq 24$. Резкое увеличение $\chi(T)$ при температуре T_c при охлаждении в интервале от 370 до 385 К, полностью обратимое при нагреве, обусловлено пара-ферромагнитным фазовым переходом II рода в сплавах. Также рисунок 6.1, б наглядно демонстрирует температурное поведение $\chi(T)$ и соответствующее изменение положения критических точек мартенситного фазового перехода в зависимости от концентрации галлия в тройных квазибинарных ферромагнитных сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-z}\text{Ga}_z$ (z изменяется от 19 до 24 ат. %).

Из анализа всех полученных и известных данных следует, что переход сопровождался узким температурным гистерезисом (менее 50 К) (см. таблицу 6.2), который свидетельствует о термоупругом мартенситном характере превращения. Значения критических температур M_s , M_f , A_s , A_f и различных характеристик гистерезиса, определенные для изученных сплавов, приведены в таблице 6.1, в которой также сведены данные работ [42, 85, 101, 146 – 148], включая результаты, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Детальное рассмотрение термоциклических гистерезисных явлений в межкуритическом интервале температур мартенситного превращения позволяет сделать и вполне определенные практические выводы не только о термоупругом механизме, но и его особенностях в изучаемых сплавах. Наклон петель гистерезиса практически не меняется в зависимости от легирования.

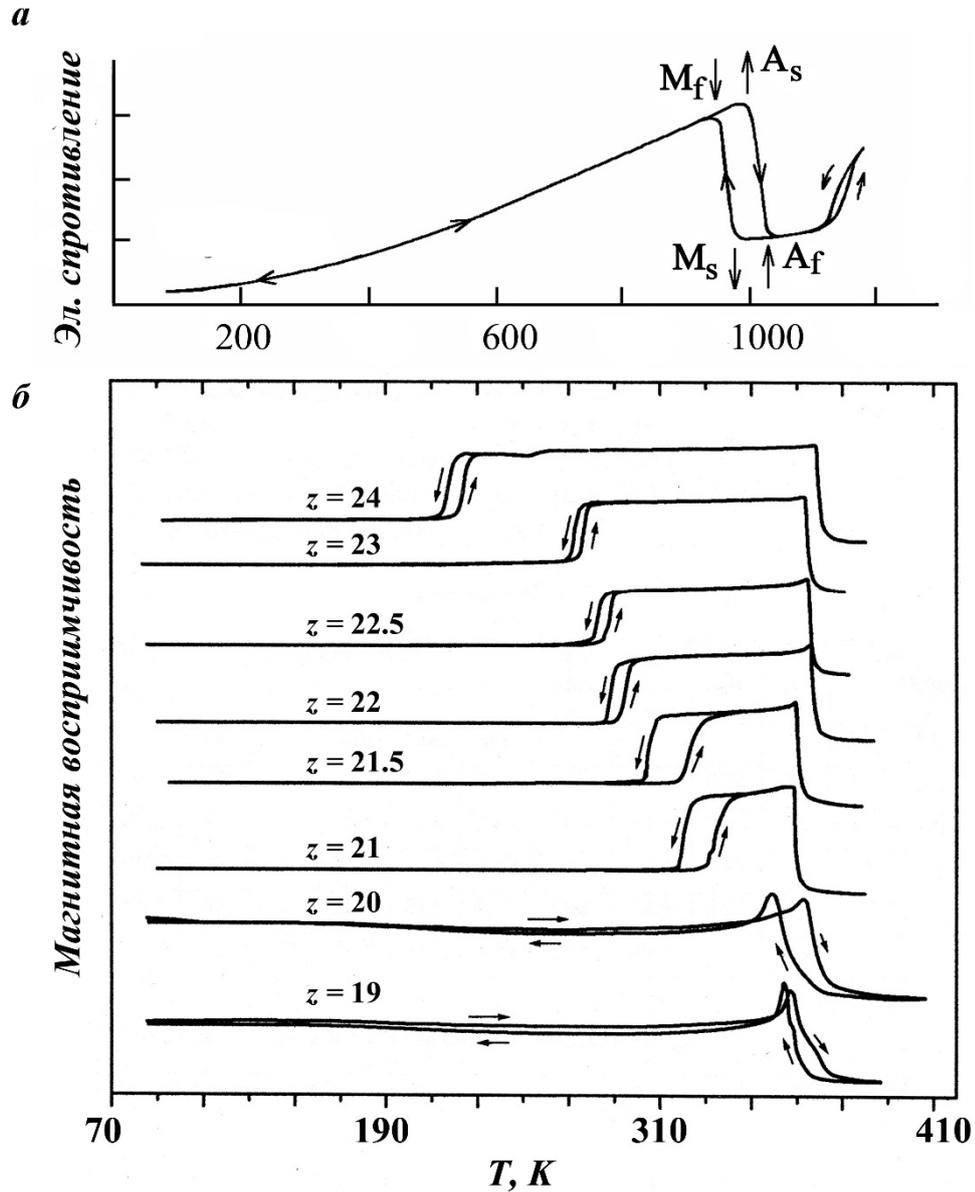


Рисунок 6.1 – Температурная зависимость электросопротивления (а) сплава Ni₅₀Mn₅₀ в термоцикле измерений: комнатная температура, RT → температура кипения жидкого азота, T_{ж.а.} → RT → 1170 K → 870 K → RT, – начальной магнитной восприимчивости сплавов Ni₅₀Mn_{50-z}Ga_z от состава (б).

Таблица 6.1 – Химические составы, средние электронные концентрации и критические температуры мартенситного превращения в сплава

Ni ₅₀ Mn _{50-z} Ga _z		Температуры превращений, К						
z, ат. %	e/a	T _N	T _C	T _{B2/L21}	M _s	M _f	A _s	A _f
		[85]			[101, 146]			
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 6.2 – Химические составы, средние электронные концентрации и температурные гистерезисы мартенситного превращения в сплавах

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
0	8,50	50	0	50	100	50	50
2	8,42	25	15	35	75	50	40
4	8,34	30	0	35	65	35	30
6	8,26	20	25	15	60	40	45
14	7,94	20	-5	15	30	10	15
16	7,86	75	5	10	20	15	10
18	7,78	5	-5	15	15	10	0
21	7,66	5	10	5	20	15	15
22	7,62	5	0	5	10	5	5
23	7,58	0	0	5	5	5	0
24	7,54	10	0	5	15	5	10
25	7,50	10	5	10	25	15	15

Напомним, что в случае термоупругого механизма по сравнению с нетермоупругим фиксируются существенные различия величины и особенности движущей силы и природы превращения, которые собственно и определяют термоупругий эффект равновесия фаз, термического (химического) и упругого термодинамических факторов. Уже отмечалось, что существуют два типа кривых петель гистерезиса: когда A_s больше M_s , или, напротив, A_s меньше M_s и, соответственно, среди фазовых переходов I рода выделяют переходы первого и второго типа. Поведение $\rho(T)$ и $\chi(T)$ в первом случае характерно для превращений с широким гистерезисом. Во втором случае особенно ярко себя демонстрирует действие упругой энергии, запасенной сплавом при мартенситном превращении, которая наряду с химическим стимулом, обеспечивает начало обратного термоупругого перехода даже раньше, при более низких температурах, чем прямого [11]. Из анализа данных в таблицах 6.1, 6.2 следует, что ТМП во всех исследованных сплавах, легированных галлием, как в парамагнитных, так и ферромагнитных с содержанием галлия более 20 ат. %, относится к пограничному типу (при котором близки A_s и M_s или $(A_s - M_s)$ примерно 0 К). Кроме того, можно отметить, что прямое и обратное мартенситное превращение, судя по характеристикам гистерезиса, во всех сплавах отличается практически симметричным гистерезисом, т.е. $(M_s - M_f)$ близки $(A_f - A_s)$, а ширина гистерезиса $(A_f - M_s, A_s - M_f)$ уменьшается с понижением температур переходов. Особый интерес вызывают

зависимости магнитной восприимчивости сплавов с 19 и 20 ат. % Ga, в которых мартенситный и магнитный переходы происходят одновременно, обуславливая их необычный температурный ход, при котором магнитный и структурный фазовые переходы совмещаются при этом аномально изменяется ход $\chi(T)$: сначала растет и уже затем снижается при охлаждении и, наоборот – при нагреве.

6.2 Рентгеноструктурный фазовый анализ сплавов

По данным РФСА был определен фазовый состав всех исследованных сплавов. Установлено, что в зависимости от легирования изменялся тип их кристаллической решетки. Так, например, сплавы с концентрацией галлия от 0 до 22 ат. % (e/a равно от 8,50 до 7,62) (см. рисунок 6.2) при комнатной температуре находились в мартенситном состоянии. Вид дифрактограмм указывал на наличие тетрагональной решетки – $L1_0$ (2M) в сплавах с содержанием галлия до 11 ат. % (e/a равно от 8,50 до 8,06) (рисунок 6.2, а). Расчеты рентгенограмм более легированных сплавов (рисунок 6.2, б, в) показали наличие сложных многослойных решеток: мартенситная фаза сплавов концентрационного интервала от 11 до 21 ат. % Ga (e/a равно от 8,06 до 7,66) имела моноклинную кристаллическую решетку 14M, а в интервале от 21 до 22 ат. % Ga (e/a равно от 7,66 до 7,62) – орторомбическую 10M (рисунок 6.2). При расшифровке рентгенограмм были определены параметры кристаллических решеток исследуемых фаз сплавов. Тетрагональный мартенсит $L1_0$ (2M) имел параметры, близкие $a = 0,3740$ нм, $c = 0,3520$ нм, $c/a = 0,94$. Для 10M параметры близки $a = 0,4210$ нм, $b = 0,5584$ нм, $c = 2,100$ нм в варианте выбора орторомбической элементарной ячейки решетки мартенсита ($a \parallel [10\bar{1}]_{L2_1}$ и $b \parallel c_{L2_1}$, $c \parallel [101]_{L2_1}$), а для 14M – параметры равны: $a = 0,4230$ нм, $b = 0,5500$ нм, $c = 2,9355$ нм, $\beta = 92,90^\circ$ в базисе моноклинной решетки. Сплавы, в состав которых входит от 22 до 25 ат. % Ga (e/a равно от 7,62 до 7,50), испытывали ТМП при температурах ниже комнатной. Их мартенситная фаза также обладала многослойной кристаллической решеткой 10M. Упорядоченный $L2_1$ -аустенит сплавов данного концентрационного интервала от 22 до 25 ат. % имеет параметр решетки a , близкий к интервалу величин от 0,582 до 0,583 нм (см. рисунок 6.1, б, 6.2, г, 6.3). В них ТМП реализуется ниже комнатной температуры. Более наглядно данные РФСА сведены в таблице 6.3.

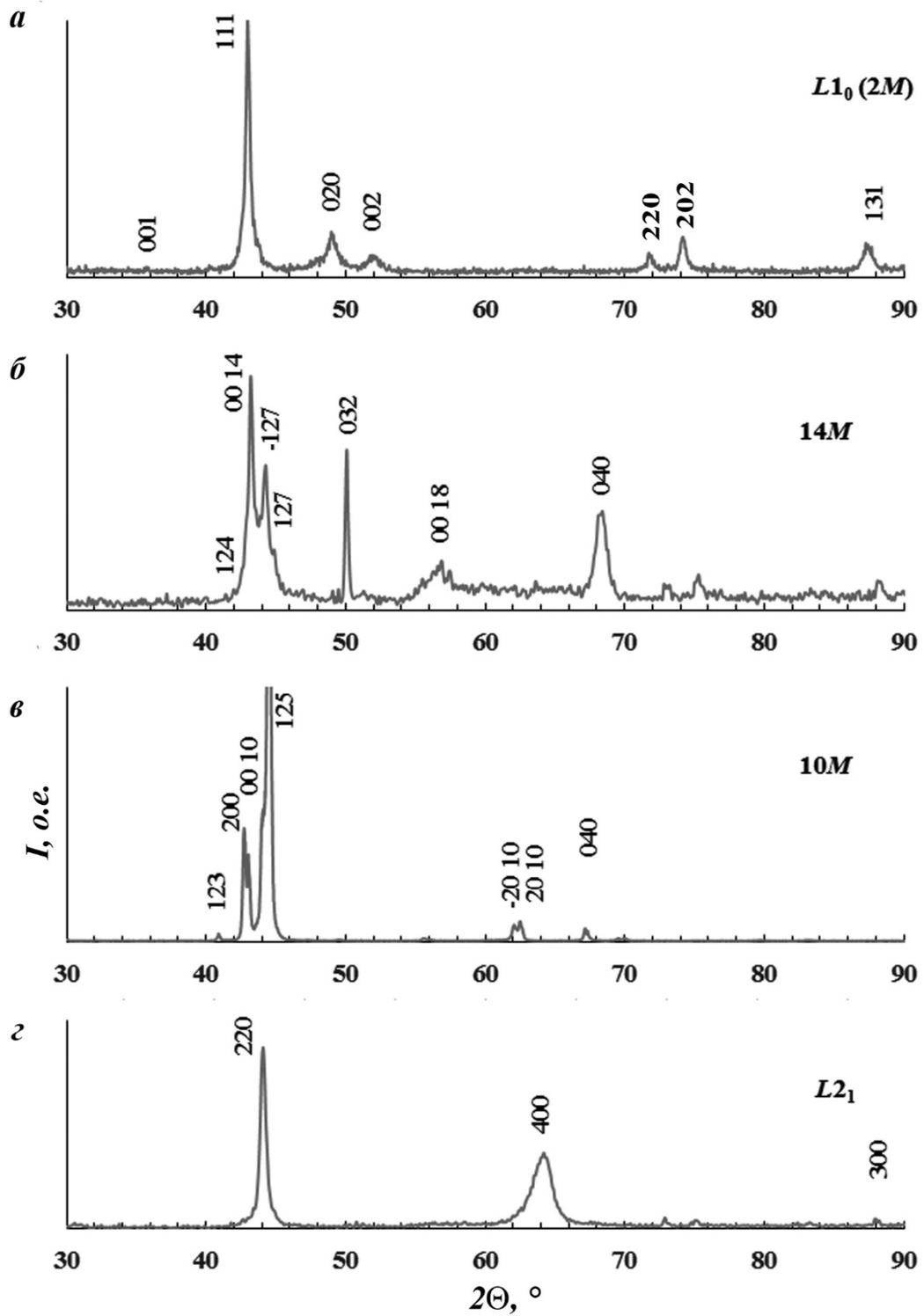


Рисунок 6.2 Типичные рентгенограммы сплавов системы Ni – Mn – Ga при комнатной температуре в состоянии мартенсита $L1_0 (2M)$ (а), $14M$ (б), $10M$ (в), аустенита со сверхструктурой $L2_1$ (г)

Таблица 6.3 Химический и фазовый состав и параметры кристаллических решеток сплавов системы $Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$ по данным РФСА

z, ат. %	Фаза при комнатной температуре	Параметры кристаллической решетки			
		a, нм	b, нм	c, нм	β , °
0 – 11 [146]	L1 ₀	0,3740		0,3520	
11 – 21[147]	14M	0,4230	0,5500	2,9355	92,90
21 – 22	10M	0,4210	0,5584	2,100	
22 – 25	L2 ₁	0,582 – 0,583			

По результатам выполненных измерений с учетом литературных данных была впервые построена обобщенная полная фазовая диаграмма магнитных и термоупругих мартенситных превращений для изучаемой системы (рисунок 6.3). Методом РФСА был установлен фазовый состав сплавов. При построении фазовой диаграммы дополнительно были учтены критические точки мартенситных превращений низколегированных сплавов и температура упорядочения B2/L2₁, измеренные методом ДСК (в работе [85]), и концентрационные границы существования мартенситных фаз в ряде сплавов (по результатам работ [146 – 148]). По данным фазовой диаграммы видно, что тетрагональный мартенсит формируется при мартенситном превращении аустенита с упорядоченной B2-сверхрешеткой, а многослойные кристаллические решетки мартенситных фаз 14M и 10M – при превращении аустенита со сверхрешеткой L2₁ еще более высокого ранга.

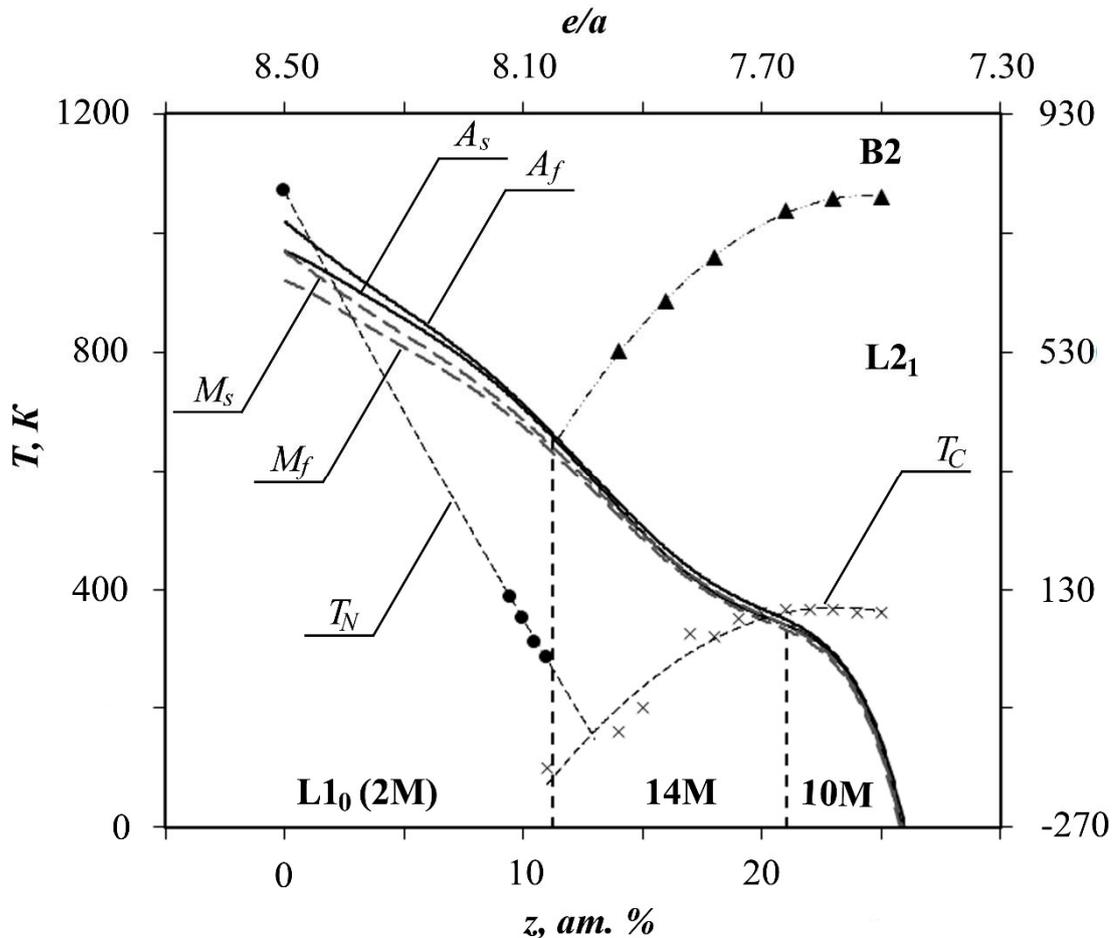


Рисунок 6.3 – Обобщенная полная фазовая диаграмма критических температур мартенситных и магнитных превращений в квазибинарных сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-z}\text{Ga}_z$. Дополнительно использованы опубликованные данные о температурах мартенситных переходов в работах [101, 146 – 148], атомного упорядочения $T_{\text{B2/L21}}$ и температуре Кюри T_C , температуре Нееля T_N в работе [85].

6.3 Микроструктура сплавов

Электронно-микроскопические исследования проводили при комнатной температуре на тех же образцах, которые были исследованы методом РФСА. На рисунке 6.4 представлены изображения структур сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$, полученные методом РЭМ. Видно, что структура мартенсита характеризуется аналогичным иерархическим пакетно-пластинчатым строением. В более мелкодисперсных зернах (размером до 5 мкм) присутствовал, как правило, один пакет. В более крупных зернах пакеты стыковались по межпакетным границам, которые также не являлись плоскими, хотя их разделяют когерентно сопряженные тетрагональные с-домены (рисунок 6.4, а, в). Также на рисунке 6.4 б можно увидеть внутренне двойникованную структуру сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$.

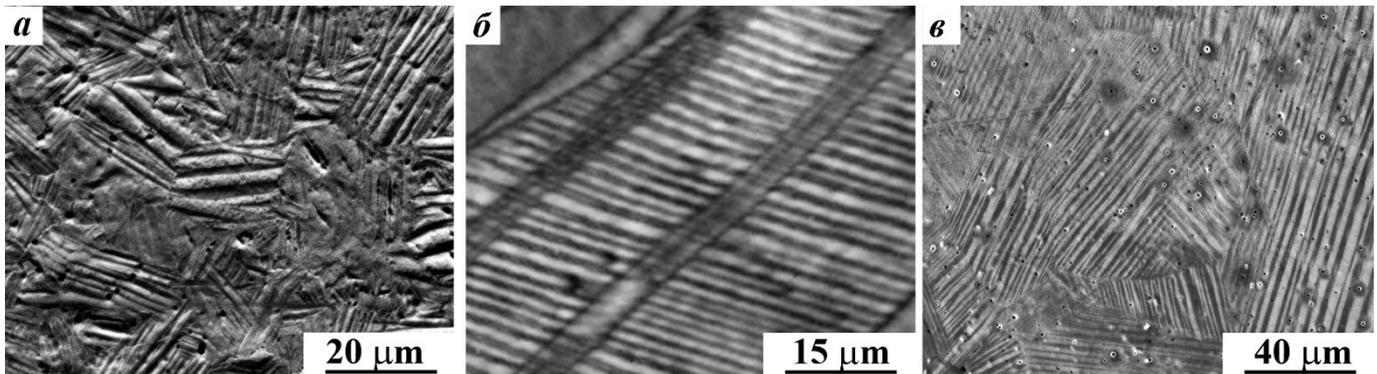


Рисунок 6.4 – Типичные РЭМ-изображения микроструктуры: а – тетрагонального $L1_0$ (2M)-мартенсита сплава $Ni_{50}Mn_{50}$; б – 14M-мартенсита сплава $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$; в – 10M-мартенсита сплава $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$

Рисунок 6.5 демонстрирует изображение пластинчатой структуры 10M-мартенсита закаленного сплава $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$, полученное РЭМ методом ДОРЭ-анализа. Цветовая кодировка задается согласно обратной полюсной фигуре. Было установлено, что в каждом пакете мартенситных пластин происходило самосогласованное аккомодационное чередование ориентаций кристаллических решеток таким образом, что каждая следующая находится под углом примерно 87° к предыдущей, как показано на графике (рисунок 6.5). Кроме того, можно сделать заключение, что толщина пластин мартенсита в данном разрезе составляет не более 1 мкм.

Светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения, полученные на просвет, и соответствующие микроэлектронограммы сплавов $Ni_{50}Mn_{31}Ga_{19}$, $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ приведены на рисунках 6.6, 6.7. Видно, что структура представлена пакетами пластинчатых тонко двойникованных кристаллов. Экстрарефлексы, расположенные эквидистантно на расстоянии $1/7$ (рисунок 6.6 б, в) и $1/5$ (рисунок 6.7 б, в) между основными отражениями, ПЭМ 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 критических температур мартенситного превращения точки M_s сплавов $Ni_{50}Mn_{50-z}Ga_z$, где $z \geq 23$ ат. % определяются ниже комнатной температуры (рисунок 6.1 б, таблица 6.1), кроме того твидовый контраст и диффузное рассеяние электронов демонстрируют яркие предмартенситные эффекты размягчения кристаллической решетки аустенита сплавов.

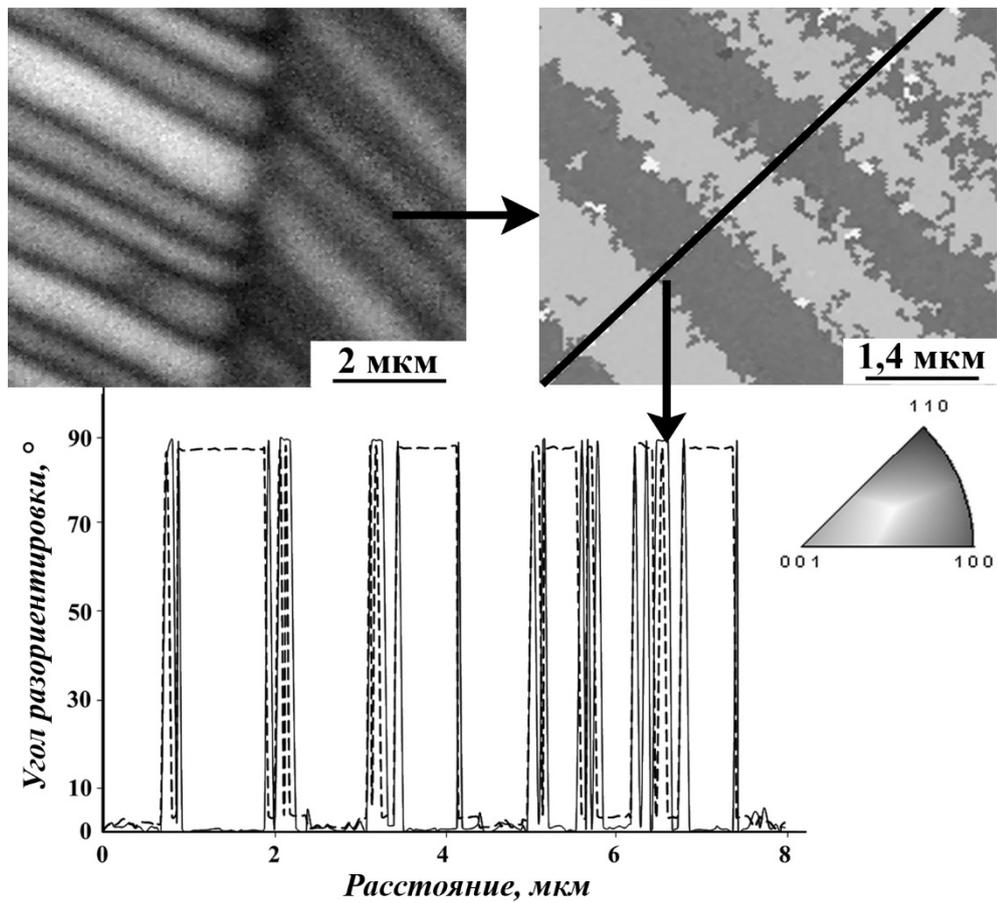


Рисунок 6.5 – Типичное РЭМ – изображение, его схема и спектры сканирования угловой разориентации по данным ДОРЭ-анализа между соседними кристаллами мартенсита в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$

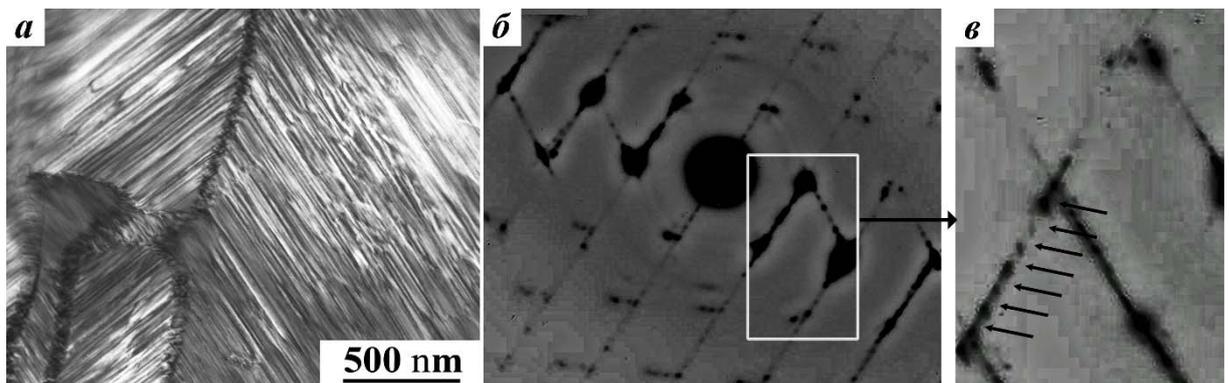


Рисунок 6.6 – Типичные светлопольные ПЭМ изображения (а) тонкой структуры и соответствующие электронограммы (б, в – о.з. исходного аустенита [111]) мартенсита 14М в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{19}$

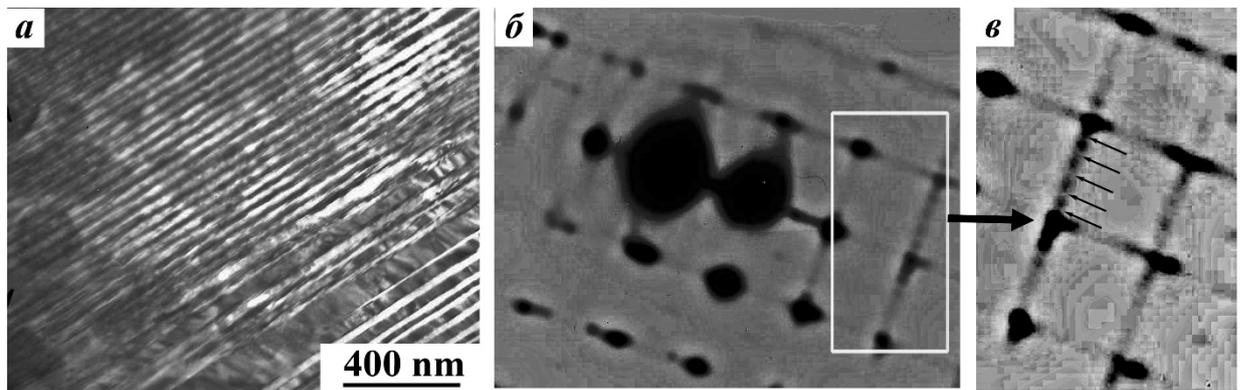


Рисунок 6.7 – Типичные светлопольные ПЭМ изображения (а) тонкой структуры и соответствующие электронограммы (б, в – о.з. исходного аустенита [110]) мартенсита 10М в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$

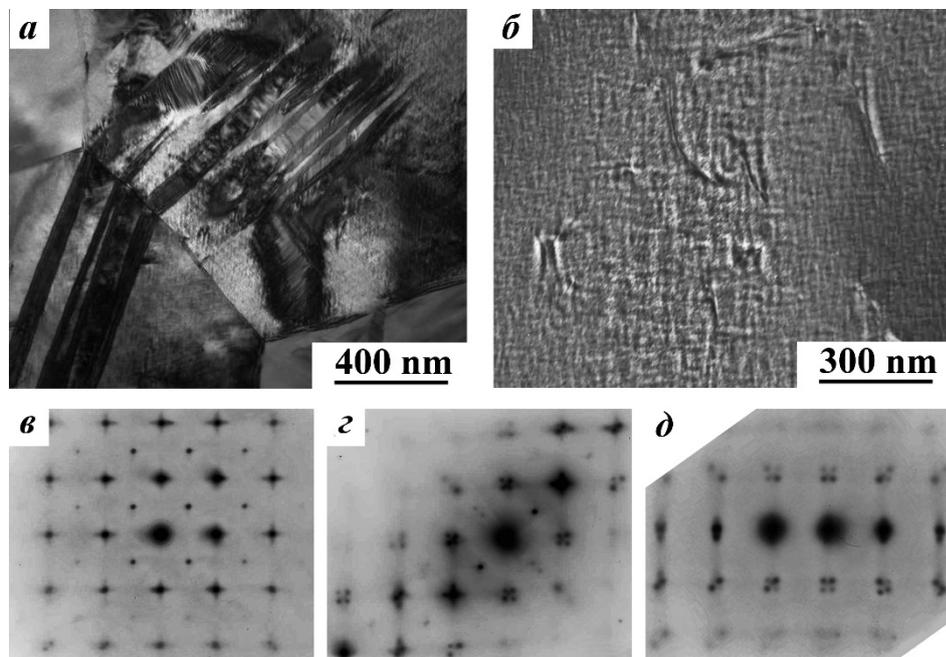


Рисунок 6.8 – ПЭМ-изображения микроструктуры отдельных кристаллов мартенсита и твидового контраста L21-аустенита (а, б) и электронограммы с диффузными эффектами от различных участков (в, г, д – о.з [100]) сплава при охлаждении в *in situ*

Совместный следовой анализ микрофотографий и дифракций электронов позволил установить, что мартенсит исследованных сплавов состоит из пакетов попарно двойникованных параллельных пластин с плоскими границами габитусов, близкими $\{110\}_{\text{B}_2}$, и тонкими вторичными двойниками внутри них, свидетельствуя, как уже подчеркивалось, во-первых, о действии в каждом двойнике одной из 24 эквивалентных систем «мягкого» сдвига $\{011\} \langle 01 \bar{1} \rangle_{\text{B}_2}$ [11, 16, 67, 68], а во-вторых, об их взаимно ортогональной ориентации в соседних пластинах, как в бинарном сплаве, так и в легированных галлием сплавах.

Кристаллиты термоупругого мартенсита всегда еще и внутренне двойникованы по вторичной системе типа $\{101\}\langle 10\bar{1}\rangle_{\text{оцк}}$. Наличие в макроструктуре структуре мартенсита исследованных сплавов иерархированного дизайна пакетов двойников, очевидно, является, во-первых, следствием действия многозародышевого кристаллографически упорядоченного механизма сдвигового термоупругого превращения и, во-вторых, последующего механизма аккомодационного двойникования или образования адаптивных фаз, прогрессирующего при росте кристаллов по мере охлаждения сплава. Еще раз отметим, что основной причиной формирования хорошо организованной иерархии когерентных кристаллов-двойников в сплавах Ni-Mn являются возникающие анизотропные упругие когерентные напряжения, обычно накапливаемые в процессе термоупругих мартенситных превращений, происходящих в условиях размягчения решетки, в основном через механизмы вторичных микро- и нанодвойникования или образования длиннопериодных сдвиговых мартенситных фаз. Их оптимальная пространственная минимизация и когерентная адаптация при эстафетной передаче сдвигового мартенситного превращения приводит к квазиизотропной форме пакетов в среднем по макроскопическому объему сплавов.

Выводы по главе 6

1. По результатам выполненных исследований обнаружено, что в исследованных трехкомпонентных сплавах системы Ni-Mn-Ga квазибинарного разреза NiMn – NiGa высокотемпературная аустенитная фаза атомно упорядочена по типу B2 – сверхструктуры, одна подрешеток которой заполнена атомами Ni, а в другая – статистически атомами Ga и Mn, а при содержании Ga более 11,5 ат. % по типу L2₁-сверхструктуры, одна из подрешеток которой заполнена атомами Ni, а две другие – атомами Ga и Mn.
2. Впервые построена обобщенная полная диаграмма фазовых магнитных и мартенситных превращений в широком диапазоне составов квазибинарного разреза NiMn – NiGa от 0 до 25 ат. % Ga, измерены температуры термоупругих мартенситных переходов с образованием фаз L1₀, 14M и 10M, вычислены параметры их кристаллической структуры.
3. Электронно-микроскопически установлено, что мартенсит имеет преимущественную морфологию в виде пакетно-пирамидальной иерархии тонких пластинчатых и внутренне двойникованных когерентных кристаллов с плоскими границами габитусов, близкими $\{110\}_{B2}$. Система двойнивающего сдвига мартенсита наследуется от мягкой моды $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle_{OЦК}$ аустенита.
4. Показано, что в предмартенситном состоянии аустенит исследованных сплавов может быть описан ближним порядком атомных смещений по типу будущей мартенситной фазы в основном посредством коррелированных смещений по системе $\{101\}\langle 101\rangle_{OЦК}$ с образованием нанолокализованных структур промежуточного сдвига.
5. Поскольку температуры магнито- и термоуправляемых мартенситных превращений для сплавов данной группы изменяются в очень широком диапазоне, им можно найти применение в самых различных сферах техники, подбирая их химический состав в зависимости от определенного интервала температур и реализуемых эффектов обратимой деформации превращения.

7 Кристаллоструктурные особенности ТМП в изученных квазибинарных сплавах на основе Ni-Mn

В данной главе описаны роль легирования, предпереходные явления исходного аустенита и кристаллоструктурные особенности механизма ТМП в атомноупорядоченных сплавах на основе Ni-Mn.

7.1 Кристаллохимические особенности формирования атомноупорядоченных фаз в сплавах систем NiMn – NiTi, NiMn – NiAl, NiMn – NiGa

Как уже отмечалось, для комплексного исследования нами были выбраны, исходя из анализа известных литературных данных, сплавы на основе Ni – Mn, бинарные и тройные квазибинарные, легированные взамен атомов Mn атомами Ti, Al или Ga. Бинарные, близкие к стехиометрии B2 сплавы Ni₅₀Mn₅₀ и Ni₄₉Mn₅₁ испытывали высокотемпературное ТМП B2 ↔ L1₀. Предполагалось, что их легирование указанными элементами, во-первых, позволит получить атомноупорядоченную аустенитную фазу, а во-вторых, она окажется метастабильно устойчивой по отношению к мартенситному превращению, которое, в третьих, будет происходить по термоупругому механизму при наличии ЭПФ.

По результатам выполненных исследований были построены полные диаграммы фазовых превращений систем исследуемых сплавов и установлено, что высокотемпературная аустенитная фаза атомноупорядочена по сверхструктурному типу B2 (или L2₁), одна из подрешеток в которых заполнена атомами никеля, а другая статистически (по типу твердого раствора) атомами Mn и Ti, Mn и Al или Mn и Ga. Причем, при содержании атомов Al и Ga более 11,5 ат. % ранг сверхструктуры усложняется до L2₁ за счет дополнительного упорядочения атомов Al и Ga по соответствующим второй и третьей подрешеткам.

Как известно, для прогнозирования возможности получения неупорядоченных металлических твердых растворов замещения применимы правила Юм-Розери, которым соответствует выполнение ряда факторов:

- 1) размерный (геометрический), когда различие между атомными радиусами легирующих элементов не должно превышать 15 %;
- 2) кристаллографический, в соответствии с которым они должны иметь одинаковую кристаллическую структуру;
- 3) фактор подобия электронной структуры или одинаковые валентности;

- 4) электрохимический, когда значения электроотрицательности отличаются в пределах от 0,2 до 0,4.

Проанализируем действие факторов Юм-Розери на исследованных нами атомноупорядоченных сплавах. Характеристики каждого из химических элементов, составляющих сплавы, представлены в таблице 7.1.

Таблица 7.1. Атомный радиус, тип кристаллической структуры, концентрация валентных электронов (КВЭ), электроотрицательность Ni, Mn, Ti, Al, Ga.

Данные заимствованы из [41, 149]

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

Сравнение приведенных в таблице 7.1 характеристик показывает, что по первому фактору, учитывающему различия между атомными радиусами r_{Me} компонентов, величина их разностей минимальна для элементов Ni и Mn и нарастает в ряду Ga, Al, Ti (см. таблицу 7.2). Видно, что эти различия больше в случае сравнения с радиусом атомов никеля, чем с радиусом атомов марганца. Поэтому по первому фактору Юм-Розери предпочтительнее для образования трехкомпонентного твердого раствора легировать данные сплавы на основе Ni – Mn указанными металлами взамен Mn. Но в качестве легирующего элемента менее всего подходит титан ($\Delta r/r_{Mn} = 15,7 \%$, $\Delta r/r_{Ni} = 18,6 \%$) из трех Ti, Al, Ga, что, по-видимому, коррелирует с наличием ограниченной растворимости по титану в исследованных сплавах.

Таблица 7.2. Различия значений атомных радиусов, пм

Элемент	Ni	Mn	Ti	Al	Ga
$\Delta_1 = r_{Ni} - r_{Me}$	-	-3	-23	-19	-17
$(\Delta_1/r_{Ni}) \times 100\%$	-	-2,4	-18,6	-15,3	-13,7
$\Delta_2 = r_{Mn} - r_{Me}$	3	-	-20	-16	-14
$(\Delta_2/r_{Mn}) \times 100\%$	2,4	-	-15,7	-12,6	-11,0

Второй и третий факторы (идентичность типа кристаллической структуры и одинаковая валентность элементов) не выполняются, но важно отметить, что все они кристаллизуются в плотноупакованные типы структуры. Наконец, разности электроотрицательностей также различаются: в пределах менее 0,37 (или 20 %) при сравнении с никелем и в пределах 0,27 (или 17 %) при сравнении с марганцем.

Таким образом, проведенный анализ показал отсутствие универсального фактора и определенные трудности в применении правил Юм-Розери для предсказания формирования твердых растворов в исследуемых сплавах на основе бинарной сверхструктуры B2- NiMn. 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 формирования твердого раствора в марганцевой подрешетке B2-сверхструктуры. Это подтверждается проведенными экспериментальными исследованиями.

Таким образом, для трехкомпонентных сплавов систем Ni-Mn-Me (Me = Ti, Al, Ga) квазибинарных разрезов NiMn – NiTi, NiMn – NiAl, NiMn – NiGa в аустените реализуются принципы целевого легирования соответствующих подрешеток сверхструктуры по типу Юм-Розери при образовании атомноупорядоченных по типу B2- или L2₁-сверхструктур. В этих случаях одна из подрешеток полностью заполнена атомами Ni, а другая – статистически или упорядоченно Mn и третьим компонентом, соответственно.

7.2 Предпереходные явления в квазибинарных B2-сплавах систем NiMn-NiTi, NiMn-NiAl, NiMn-NiGa.

Как уже отмечалось в литературном обзоре (глава 1), в преддверии мартенситных превращений, как перед прямым, так и перед обратным переходами, происходят непрерывные и обратимые изменения ряда физических свойств, устойчивости и тонкой структуры исходной аустенитной или мартенситной фаз. 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. Динамические смещения имеют аномальную температурную зависимость характерных частот колебательного фонного спектра кристалла. Квазистатические смещения приводят к возникновению длительно существующих локальных конфигураций смещенных атомов, образуя ближний порядок смещений атомов (БПС), а с ростом их пространственных корреляций – локальные состояния в виде несовершенных длиннопериодных, соизмеримых, а часто и слабо

несоизмеримых с исходной решеткой наноструктур (так называемых промежуточных структур сдвига – ПСС) [12, 16, 19]. 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.) [16].

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 ПЭМ изображениях [12, 16, 19].

Как известно, мартенситное превращение характеризуется сложной собственной деформацией превращения кристаллической решетки, часть компонентов которой представляет собой сдвиговые (однородные или перетасовочные) смещения плотноупакованных плоскостей или рядов атомов (см., например, рисунок 7.1). Именно из анализа диффузного рассеяния следует вывод о том, что эти поперечно-поляризованные смещения являются главными на предпереходной стадии. Подобные смещения атомов, не вызывая объемных искажений, приводят к минимальным изменениям энергии упругих искажений решетки по сравнению с дилатацией, приводящей к объемным искажениям. Так, в случае В2-TiNi, при $B2 \leftrightarrow B19'$ ТМП перетасовочные атомные смещения можно описать комбинацией сдвигов $\{011\}\langle 0\bar{1}1 \rangle_{B2}$ и $\{011\}\langle 100 \rangle_{B2}$ по каждой второй плоскости исходной ОЦК-решетки [12, 19]. Однако, для изучаемых в настоящей диссертации сплавов практически не проводили исследования диффузного рассеяния в предмартенситном состоянии и их кристаллоструктурного анализа.

При исследовании методом ПЭМ предмартенситных явлений в В2-сплавах изучаемых систем нами из соображений удобства проведения дифракционных экспериментов были выбраны такие сплавы, у которых температуры ТМП были несколько ниже комнатной: Ni₅₀Mn₃₀Ti₂₀, Ni₅₀Mn₂₅Ti₂₅, Ni₅₀Mn₃₀Al₂₀, Ni₅₀Mn₂₈Al₂₂, Ni₅₄Mn₂₆Al₂₄, Ni₅₀Mn₂₁Ga₂₅. Их критические температуры приведены в таблицах, представленных в соответствующих предыдущих главах. При ПЭМ исследованиях сплавов, изучаемых в данной главе, в В2-

аустенитном состоянии наблюдался характерный полосчатый или твидовый деформационный контраст, который характерен и для других метастабильных сплавов (см. рисунки 7.2 – 7.7). Светло- и темнопольные изображения типа твида (в виде ориентированных вдоль полос и чередующихся по контрасту элементов) закономерно в соответствии с известными представлениями погасают при определенных дифракционных условиях [12, 16, 19]. Полосы твида, как правило, ориентированы вдоль различных кристаллографических направлений – следов пересечения кристаллографических плоскостей типа $\{hkl\}$ и, прежде всего, $\{hkl\}$ с плоской поверхностью фольги.

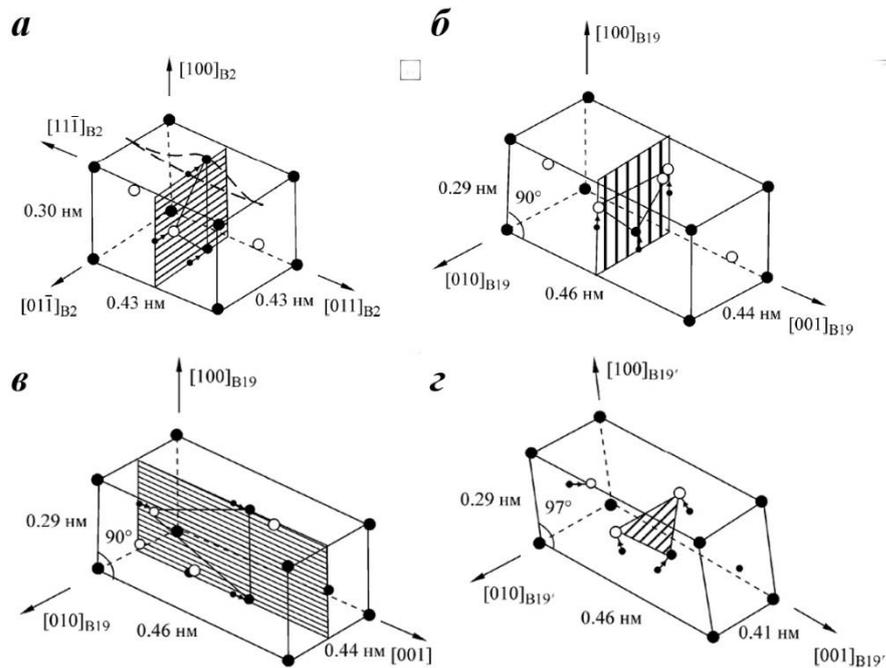


Рисунок 7.1. Элементарная ячейка B2-фазы и схема перестроек при ТМП $B2 \rightarrow B19$ и $B2 \rightarrow B19'$ в TiNi, определяемых перетасовочными типами $\{0\bar{1}1\}\langle 100 \rangle$ и $\{01\bar{1}\}\langle 011 \rangle$ смещений атомов (штриховкой показана плоскость сдвига $\{001\}_{B2}$) [12]

На микроэлектроннограммах B2-аустенита сплавов присутствовали брегговские структурные и сверхструктурные отражения, свидетельствующие о том, что сплавы представляют собой твердые трехкомпонентные растворы замещения на основе NiMn с B2-структурой. При этом на микроэлектроннограммах B2-сплавов наряду с брегговскими рефлексами всегда наблюдались области диффузного рассеяния в виде тяжелой, диффузных пятен и «острых» сателлитов вблизи рефлексов и между ними. На рисунках 7.2 – 7.7 представлены типичные электроннодифракционные картины изученных сплавов, отвечающие разным сечениям обратной решетки. Видно, что области диффузного рассеяния наиболее интенсивны вблизи рефлексов (см. схемы рисунке 7.8).

Анализ показывает, что данные тяжи являются следами пересечения сферы отражения плоскими слоями диффузного рассеяния по $\{111\}^*$ обратной решетки, проходящими через ее узлы, за исключением 000. В них рассеяние наиболее сосредоточено вдоль направлений $\langle 110 \rangle^*$, $\langle 112 \rangle^*$, $\langle 123 \rangle^*$, $\langle 134 \rangle^*$ (в порядке убывания). Наиболее интенсивные тяжи в направлениях $\langle 110 \rangle^*$ расположены наклонно к плоскости дифракции, «прокалывают» сферу Эвальда. В этом случае они изображаются на электронограммах в виде диффузных пятен или спутников (см., например, рисунок 7.7). Лучше визуализируются такие дифракционные эффекты вблизи слабых брэгговских рефлексов hkl , соответствующих семействам плоскостей $\{hkl\}$, которые находятся не в строгом отражающем положении. На электронограммах, близких сечениям обратной решетки с рациональными индексами (типа $(001)^*$, $(110)^*$, $(111)^*$ и т.д.), лучше наблюдаются сплошные нерадиальные тяжи по $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$ (рисунки 7.2 – 7.7).

Важно отметить, что из анализа закономерных погасаний рассеяния (прежде всего, отсутствия плоских слоев $\{111\}^*$, проходящих через начало обратной решетки), наиболее отчетливо выявленных при дифракционных условиях, неосложненных явлением многократной дифракции, однозначно следует, что данное диффузное рассеяние связано со смещениями атомов: плоские слои по $\{111\}^*$ – с нескоррелированными смещениями плотноупакованных цепочек атомов по $\langle 111 \rangle$; тяжи $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$ – с кооперативными планарными сдвигами атомов типа $\{110\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\{112\}\langle 11\bar{1} \rangle$ [12].

Как уже ранее при анализе известных литературных данных отмечалось, диффузные эффекты возникают за $100\text{--}150^\circ$ перед началом мартенситного превращения. Известно, что при охлаждении (приближении к M_s) их интенсивность и четкость особенно усиливается на тяжах типа $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$ в положениях, близких $1/3\langle 110 \rangle^*$, $1/2\langle 110 \rangle^*$, $1/3\langle 112 \rangle^*$. Также возрастает интенсивность и регулярность твидового контраста. А в наших исследованиях выявлены еще спутники типа $1/6\langle 110 \rangle^*$.

Плоские слои рассеяния по $\{111\}^*$ в ОЦК-кристаллах интерпретируются как следствие дестабилизации кристаллов по отношению к смещениям плотноупакованных цепочек атомов по $\langle 111 \rangle$, тяжи по $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$ – к плоскостным смещениям атомов $\{110\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\{112\}\langle 11\bar{1} \rangle$, которые можно рассматривать как результат прогрессирующих коррелированных смещений плотноупакованных рядов по $\langle 111 \rangle$ в наиболее плотноупакованных плоскостях «мягкого сдвига» [12].

Таким образом, усиление и эволюция диффузного рассеяния электронов (плоские слои $\{111\}^* \rightarrow$ тяжи $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^* \rightarrow$ спутники в слабо несоразмерных положениях) и твидового контраста свидетельствуют об их «дисторсионном» происхождении, обусловленном снижением устойчивости ОЦК-матрицы по отношению к смещениям атомов. Нарастание «порядка» в перетасовочных (коротковолновых) смещениях атомов по системам мягкого сдвига

$\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ и $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$ может быть рассмотрено как своеобразный непрерывный внутрифазовый переход от локализованного ближнего порядка смещений атомов к нанодоменным промежуточным структурам сдвига. Стадии «сплошных тяжей» отвечает БПС, «спутниковой» – ПСС. В зависимости от дифракционных характеристик спутников выделяют домены с ПСС-I, имеющие период, утроенный по отношению к периоду матрицы исходной ОЦК-матрицы в одном из направлений $\langle 110\rangle$ (им соответствуют «острые» спутники типа $1/3$ и их кратные $1/6\langle 110\rangle^*$), ПСС-II – с периодом, удвоенным по отношению к ОЦК в направлении $\langle 110\rangle$ (им отвечают слабые диффузные спутники типа $1/2\langle 110\rangle^*$), ПСС-III – с диффузными спутниками типа $1/3\langle 112\rangle^*$, $1/3$ и $2/3\langle 111\rangle^*$ также с утроенным периодом [12, 16, 19].

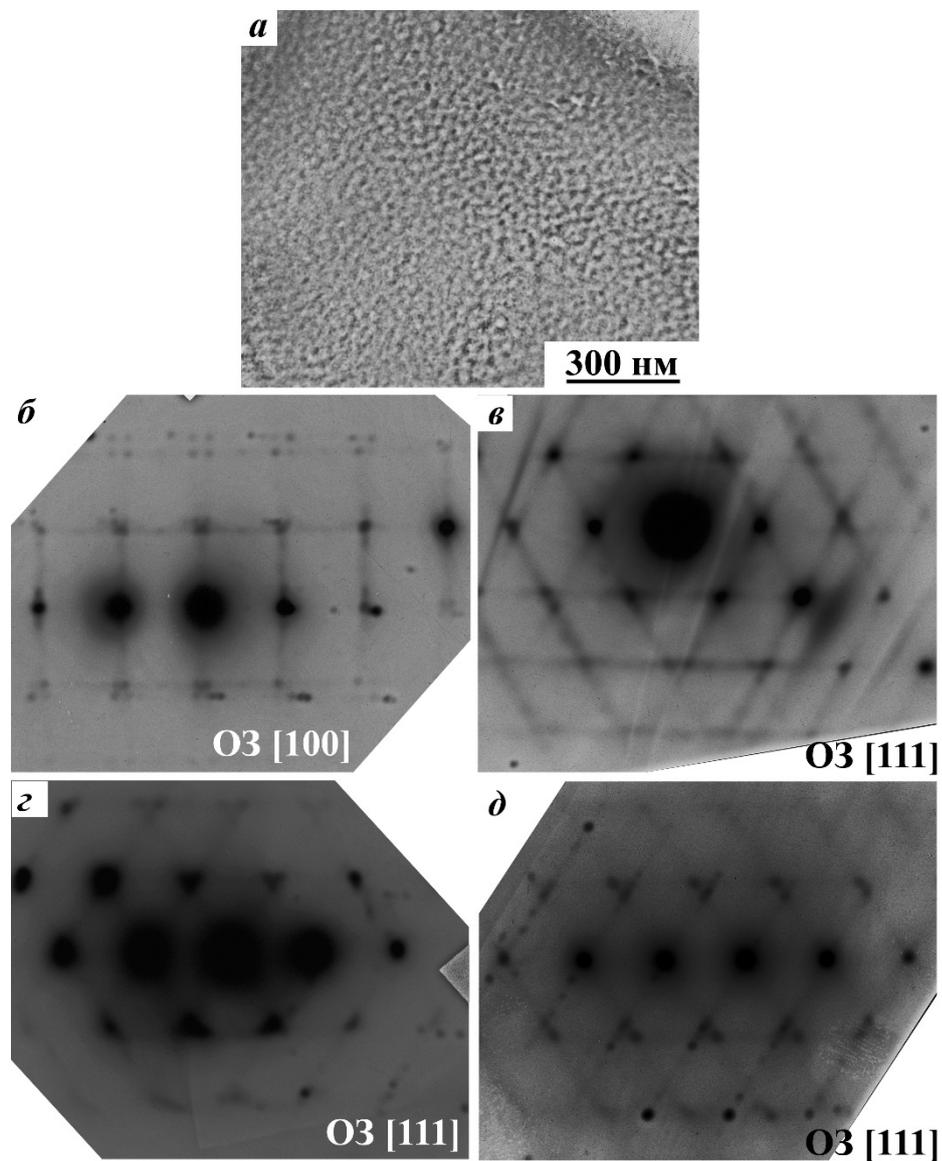


Рисунок 7.2. Электронно-микроскопические исследования В2-сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ti}_{20}$: а – светлопольное изображение, б-д – электроннодифракционные картины.

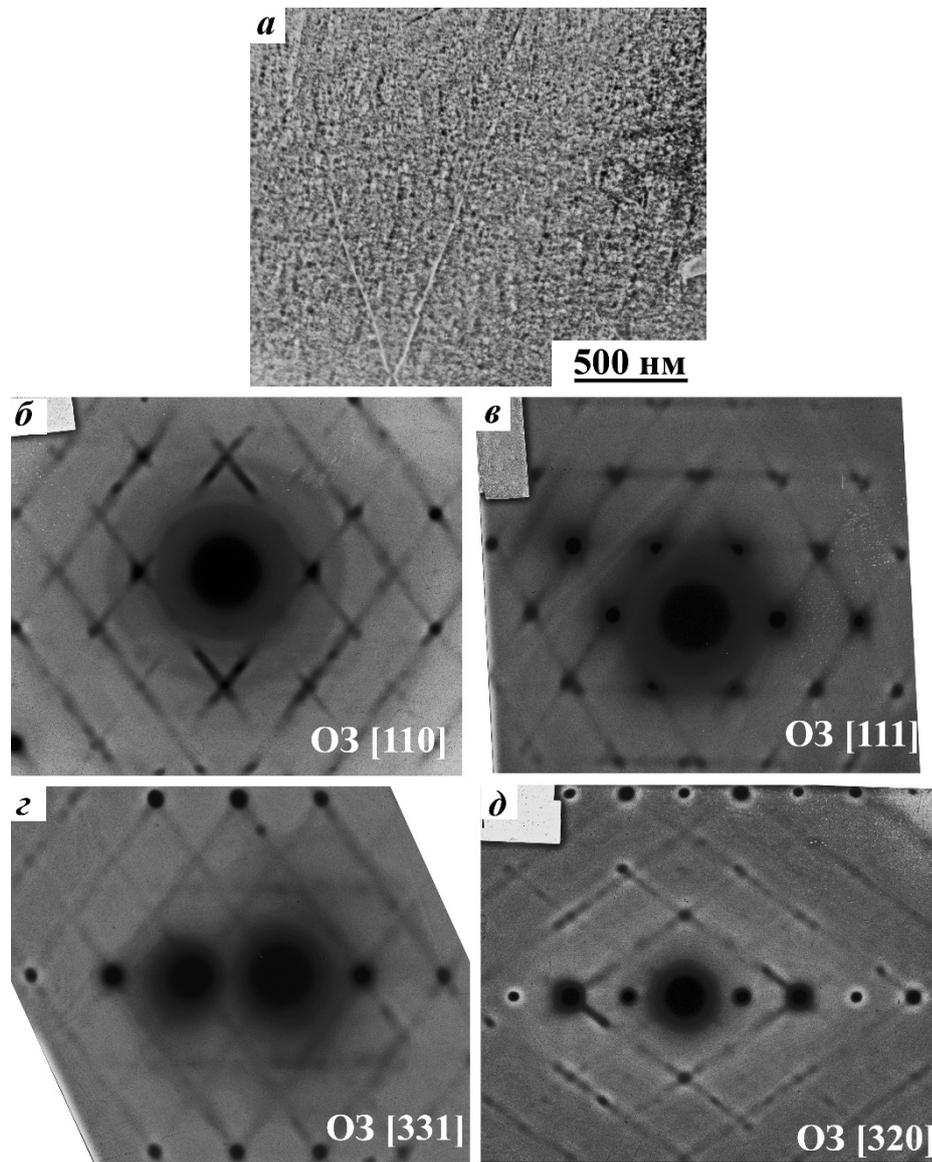


Рисунок 7.3. Электронно-микроскопические исследования В2-сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ti}_{25}$: а – светопольное изображение, б-д– электроннодифракционные картины.

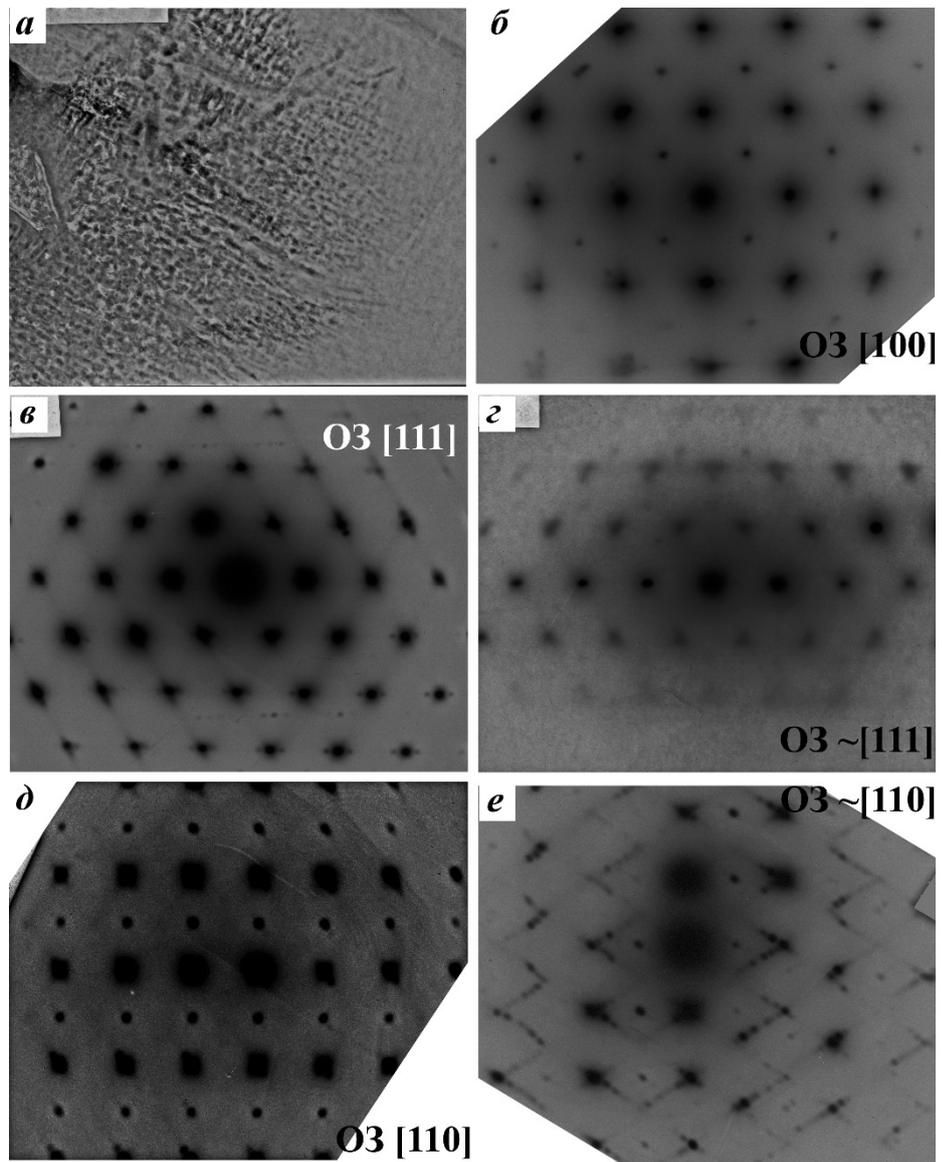


Рисунок 7.4 – Электронномикроскопические исследования L2₁-сплава Ni₅₀Mn₃₀Al₂₀: а – светлопольное изображение, б-е– электроннодифракционные картины.

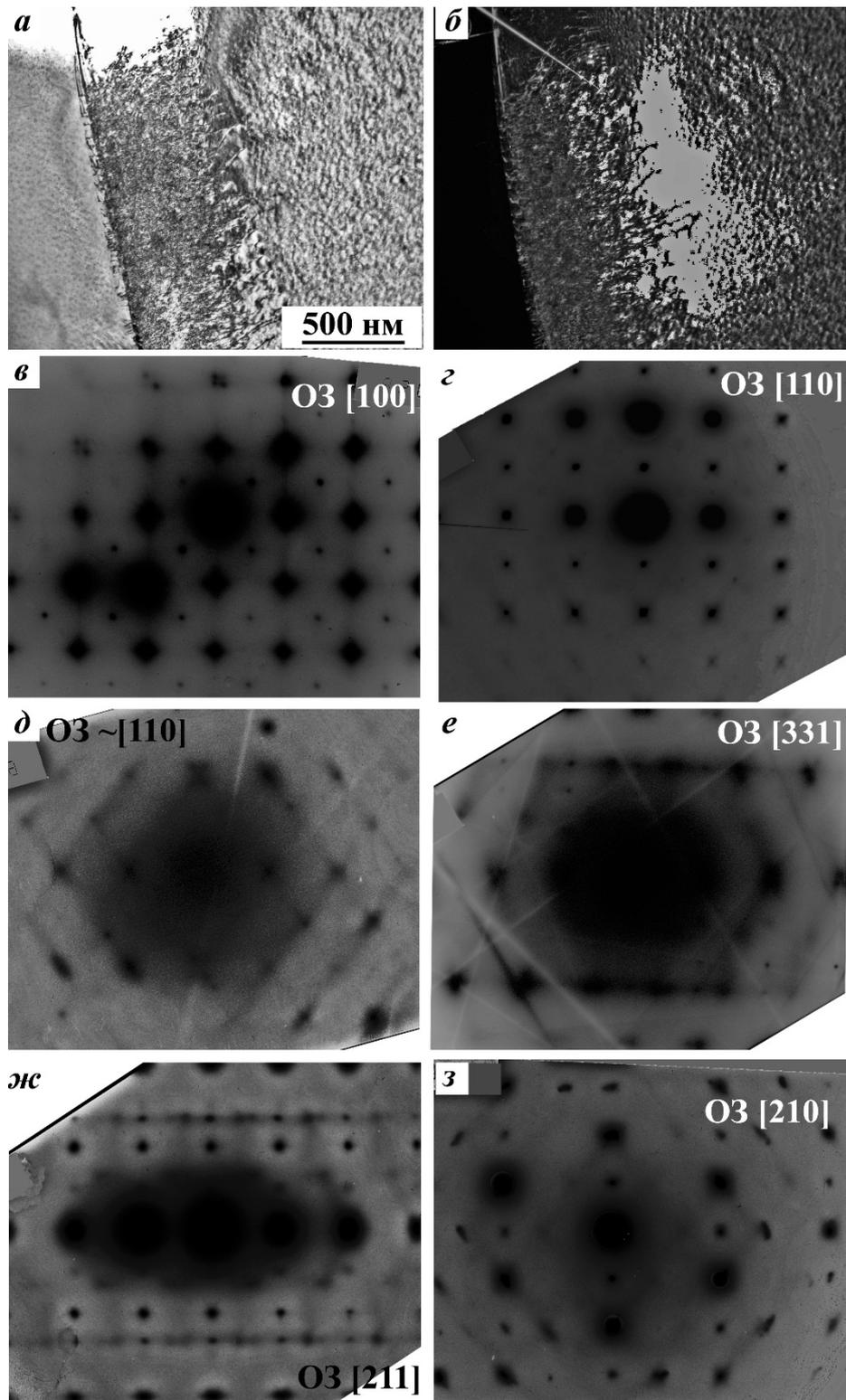


Рисунок 7.5 – Электронномикроскопические исследования L21-сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Al}_{22}$: твидовый деформационный контраст на светлопольном изображении (а), темнопольном изображении (б) и картины дифракции электронов (в – з)

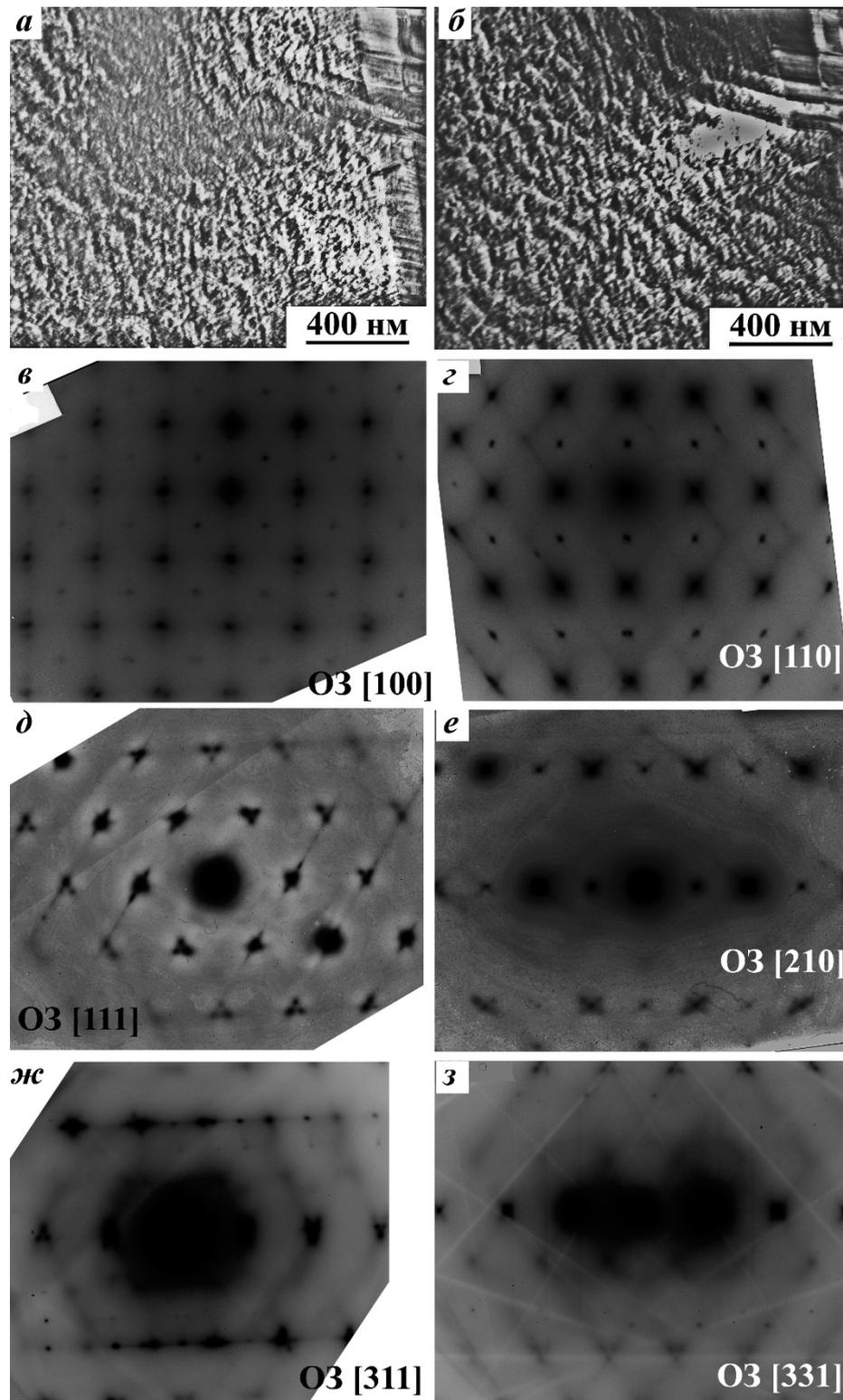


Рисунок 7.6 – Электронномикроскопические исследования L21-сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Al}_{24}$: а – светлопольное изображение, б – темнопольное изображение, в-з – электронномикроскопические дифракционные картины.

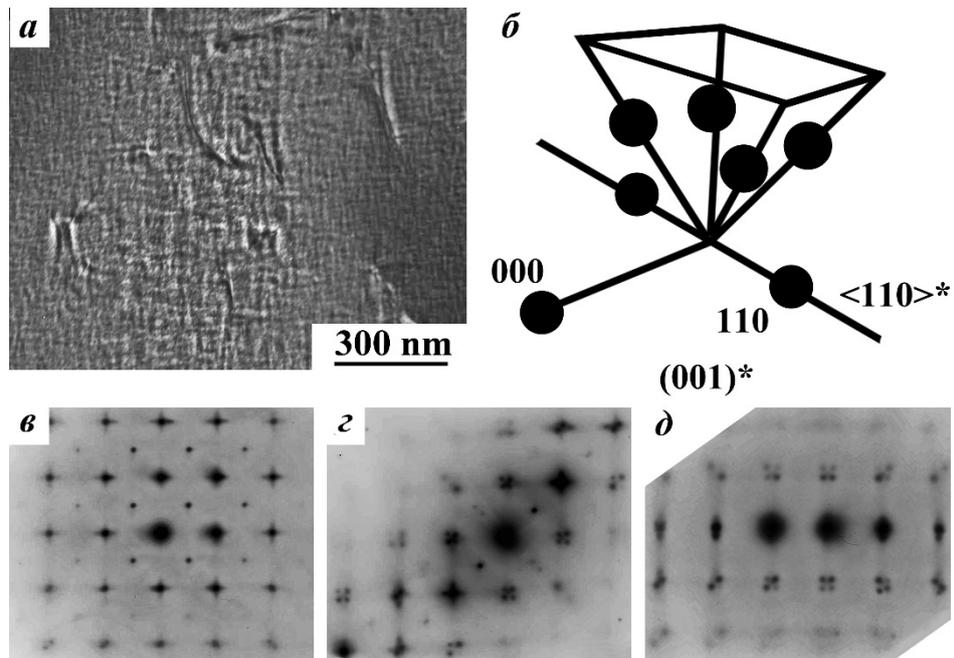


Рисунок 7.7 – Типичное электронномикроскопическое изображение (а) и картины микродифракции с осью зон $[100]$ сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ (в - д). Схема с тяжами по $\langle 110 \rangle^*$ и сателлитами на них типа $1/6\langle 110 \rangle^*$ (е).

Еще важно отметить, что наряду с диффузным рассеянием, обусловленным поперечно-поляризованными смещениями атомов, всегда наблюдается более слабые эффекты диффузного рассеяния, в основном локализованные по $\langle 100 \rangle^*$ и $\langle 110 \rangle^*$ между тяжами диффузного рассеяния по $\langle 110 \rangle^*$ вблизи брэгговских отражений. Эти так называемые эффекты длинноволнового диффузного рассеяния свидетельствуют о Бейновских продольно-поляризованных атомных смещениях по $\langle 100 \rangle \langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle \langle 110 \rangle$ (рисунок 7.8).

Таким образом, анализ твидового контраста и малоуглового диффузного рассеяния в соответствии с литературных данных показывает, что преобладание доменов типа ПСС-I и ПСС-II в сплаве приводит к дисторсии, близкой к бейновской тетрагональной, как локализованной внутри доменов, так и релаксирующей вне их, в окружающей матрице. Считается, что такие локальные центры тетрагональных искажений, внутренняя структура которых приближается к структуре образующихся мартенситных фаз, играют роль возможных виртуальных центров зарождения мартенситных кристаллов, особенно вблизи других дефектов кристаллического строения (дислокаций, дефектов упаковки, границ зерен, включений второй фазы).

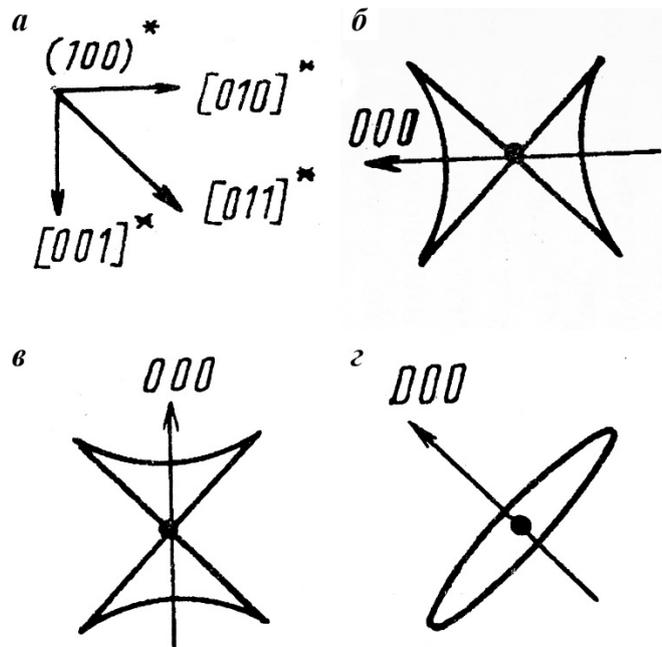


Рисунок 7.8 – Схематическое изображение распределения диффузного рассеяния вблизи брэгговских рефлексов и, соответственно, спектров волн атомных смещений [12]

Можно сделать вывод, что формированию мартенситных кристаллов предшествует перестройка нанодоменной структуры ПСС: происходит рост и смыкание тонкопластинчатых нанодоменов, параллельных одной из плоскостей $\{110\}$. В таком случае, на электронограммах будут усиливаться острые тяжи и сателлиты типа «1/6» вдоль соответствующего направления $\langle 110 \rangle^*$, отвечающего действующей системе сдвига $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ (см. например, рис. 7.3). Поскольку диффузные сателлиты типа $1/6 \langle 110 \rangle^*$ близки как $1/7$, так и $1/5 \langle 110 \rangle^*$, их можно соотнести как с 14М, так и с 10М-мартенситными фазами, соответственно. Кристаллогеометрическую схему перестройки иллюстрирует рисунок 7.9, на котором представлены разные кристаллографические варианты описания схем трансформации ОЦК-решетки в длиннопериодные перетасовочные модулированные решетки с длиной модуляции $\lambda = N d_{\langle 110 \rangle}$ (где $N = 4, 6, 10, 12$ и 14). Образование кристаллических решеток 10М и 14М можно рассматривать как результат закономерного смещения плоскостей $\{110\}$, относительно друг друга в направлении вектора поляризации $[1\bar{1}0]$ статической волны. Для сравнения на рисунке 7.10 приведены кристаллографические схемы мартенситных фаз 14М и 10М и соответствующие им о.с. В2-аустенита.

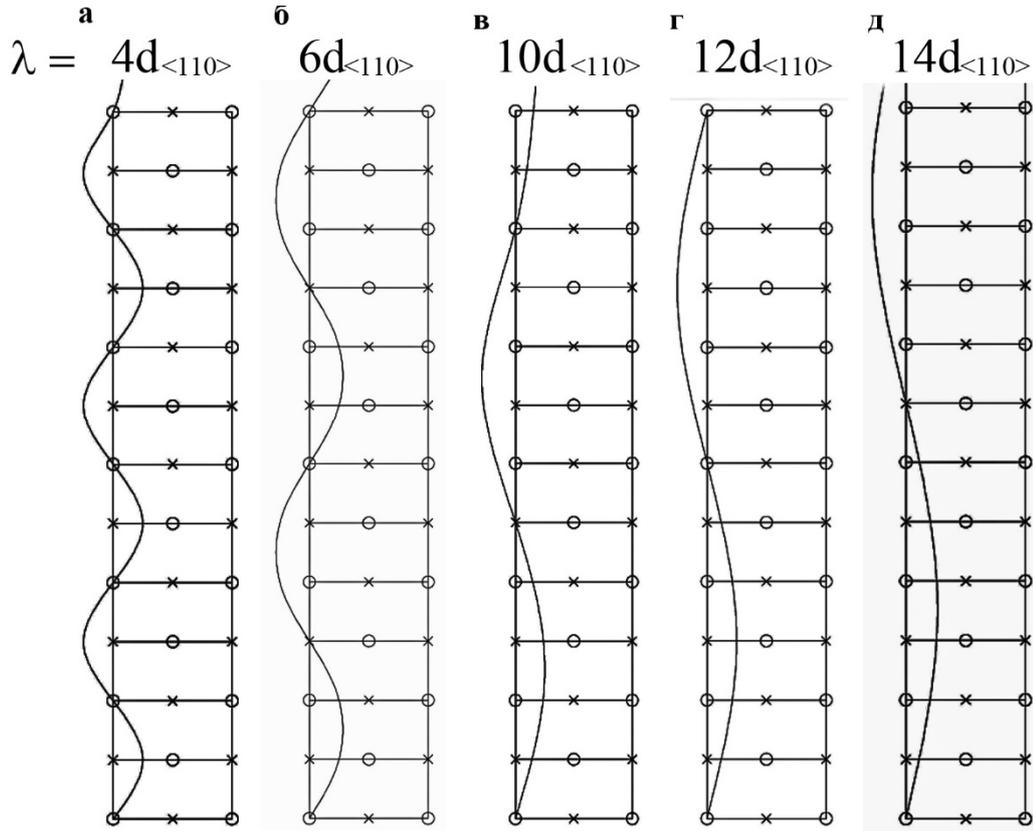


Рисунок 7.9 – Схема описания перестройки кристаллической решетки В2 –аустенита в длиннопериодную кристаллическую решетку NM с учетом модулированных перетасовочных сдвигов по системе $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ с длиной модуляции $\lambda = Nd_{\langle 110\rangle}$ (где N = 4, 6, 10, 12 и 14)

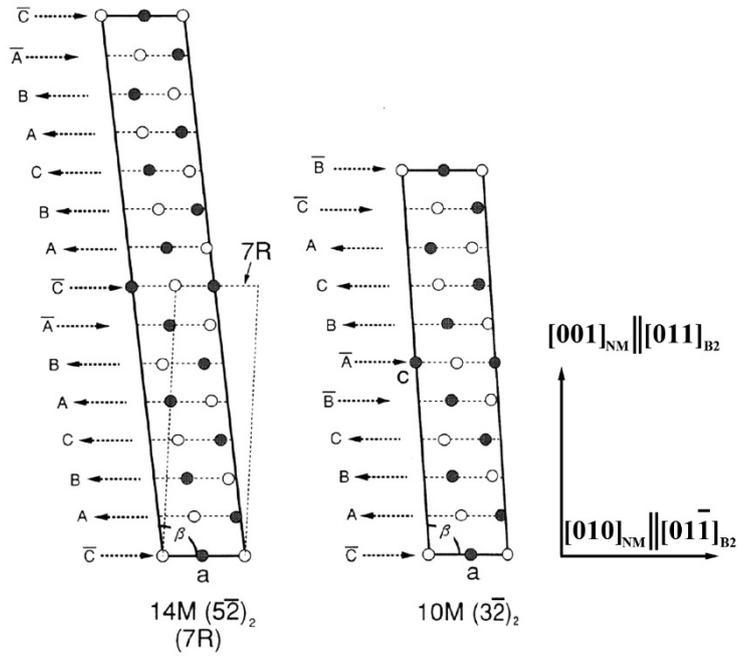


Рисунок 7.10 – Схемы кристаллических решеток длиннопериодных мартенситных фаз: 14M (а) и 10M (б) [61]

Итак, с учетом обнаруженных в преддверии ТМП предпереходных состояний последовательность структурных и фазовых превращений в исследуемых сплавах $Ni_{50}Mn_{50-x}Me_x$ может быть представлена следующей схемой:



Для сплавов, легированных Al и Ga, установлена закономерная зависимость между электронной концентрацией e/a и структурным типом аустенитной и мартенситной фазы: если $8.50 \geq e/a \geq 8.00$, мартенсит упорядочен по типу 2M ($L1_0$); если $8.00 \geq e/a \geq 7.70$, структурный тип длиннопериодной мартенситной фазы – 14M, если $7.70 \geq e/a \geq 7.62$ – 10M, при $e/a \leq 7.62$ мартенситное превращение при охлаждении не реализуется. При легировании Ti отмечены другие концентрационные границы: если $8.50 \geq e/a \geq 8.35$ образуется 2M – мартенсит, если $8.35 \geq e/a \geq 8.20$, – 10M-мартенсит, при $e/a \leq 8.05$ сохраняется B2-аустенит. Структурный тип мартенсита 14M в сплавах, легированных титаном, не был обнаружен.

Для получения более детальной информации о предмартенситной эволюции кристаллической B2-решетки в бинарных сплавах Ni-Mn впервые были определены температуры Дебая Θ_D (Θ_D — физическая константа вещества, характеризующая многие свойства твёрдых тел — теплоёмкость, электропроводность, теплопроводность, уширение линий рентгеновских спектров, упругие свойства и т. п.) и рентгеновские среднеквадратичные смещения атомов $\langle U_s^2 \rangle_{\text{рент}}$ по температурным зависимостям интенсивностей брэгговских отражений 110 B2-аустенита. (Для определения Θ_D без учета изменения периода решетки и множителя Лоренца измеряют интенсивность пары линий на рентгенограмме и определяют отношение отношений интенсивности пары одних и тех же линий при нескольких температурах.) Установлено, что, начиная от максимальной температуры измерений (1100 К), имеет место аномальное снижение значений температуры Дебая Θ_D (Дальнейшее увеличение температуры не приводит к появлению новых мод колебаний, а лишь ведёт к увеличению амплитуд уже существующих,...[150]) (рисунок 7.11, а). Такое поведение Θ_D может быть вызвано предмартенситным уменьшением сил межатомных связей в метастабильных сплавах [137, 138]. Величина $\langle U_s^2 \rangle_{\text{рент}}$ с приближением к температуре мартенситного превращения, напротив, аномально растет (рисунок 7.11, б). Известно, что на величину среднеквадратичного смещения атомов влияют как динамические, так и статические смещения атомов. Из рентгеновских данных можно получить только их сумму $\langle U_s^2 \rangle_{\text{рент}} = \langle U_s^2 \rangle_{\text{дин}} + \langle U_s^2 \rangle_{\text{стат}}$. Величины $\langle U_s^2 \rangle_{\text{дин}}$ независимо определяются из упругих постоянных [3]. Поскольку такие данные нам не известны, в работе приводятся только результаты вычислений $\langle U_s^2 \rangle_{\text{рент}}$ в плоскостях $\{110\}_{B2}$.

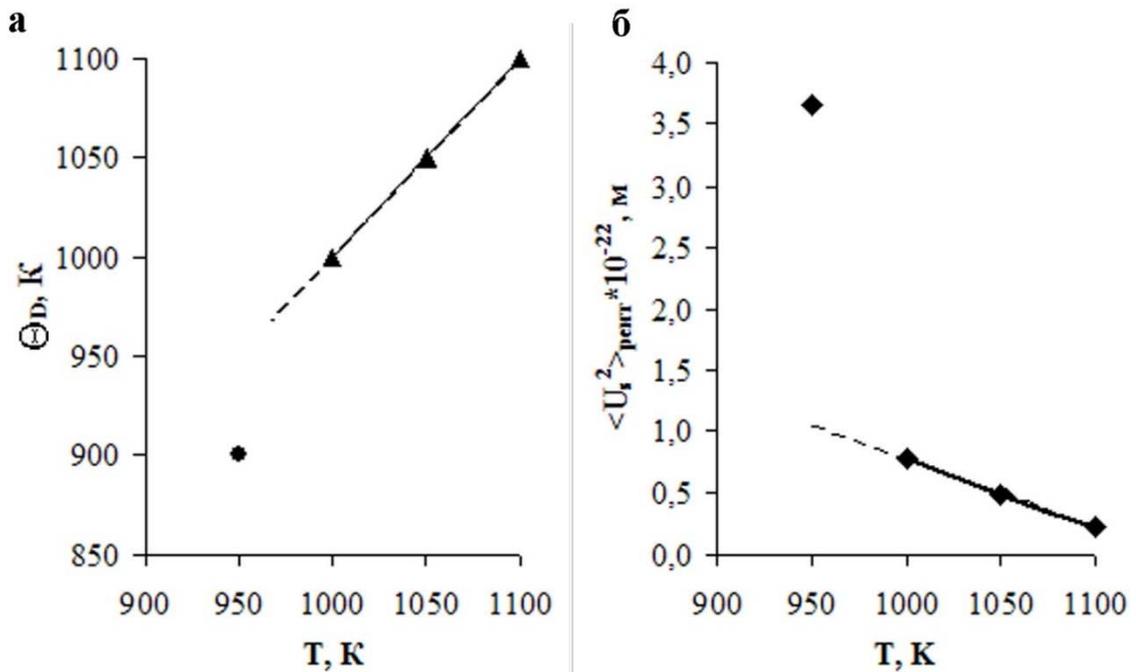


Рисунок 7.11 – Температурные зависимости температуры Дебая Θ_D (а) и среднеквадратичных смещений атомов $\langle U^2 \rangle_{rent}$ (б) сплава Ni₅₀Mn₅₀

Итак, электронно-микроскопически 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.

7.3 Кристаллоструктурный анализ механизма термоупругих мартенситных превращений в сплавах типа NiMnMe (Me = Ti, Al, Ga).

Как уже отмечалось, в данных сплавах ТМП реализуется в результате бездиффузионной сдвиговой перестройки кристаллической решетки. При этом всегда наблюдается двойникование, что, по нашему мнению, является результатом аккомодации упругих напряжений, возникающих при данном фазовом переходе.

Исходя из дифракционных и микроструктурных данных и установленных размерно-ориентационных кристаллогеометрических соотношений, между решетками аустенита и мартенсита рассмотрим кристаллоструктурные механизмы перестройки кристаллической решетки в процессе ТМП в данных сплавах. Элементарную ячейку аустенитной фазы можно описывать в двух упаковках атомов В2-ОЦТ и 3R-ГЦТ. Выберем для определенности систему координат для описания взаимного размерно-ориентационного соответствия В2- и 3R-базисов, представленную на рисунке 7.12.

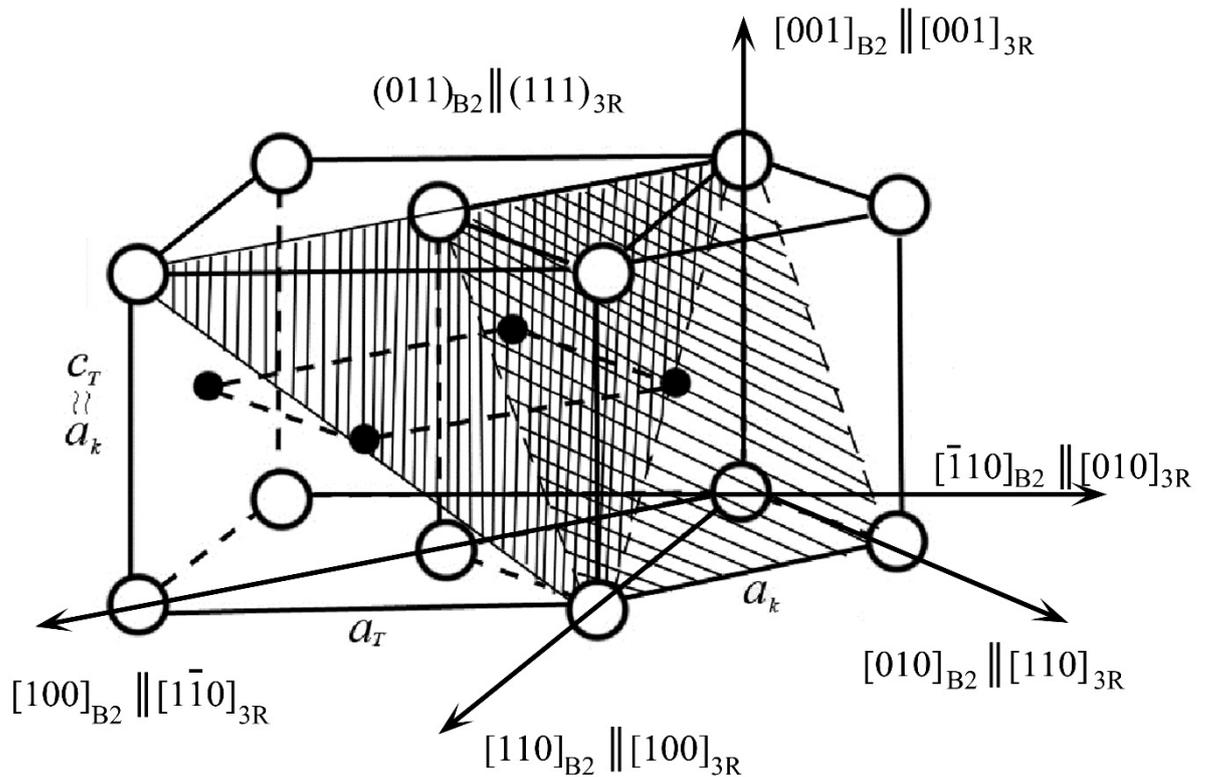


Рисунок. 7.12 – Модель кубической кристаллической решетки сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ в двух кристаллографических базисах B2-ОЦК и L10-ГЦК (3R)

Кроме того, установлено, что в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ мартенсит имеет L10-ГЦТ – решетку, кстати, ее также можно описывать и в базисе ОЦТ. Итак, кристаллографию ТМП B2-ОЦК \rightarrow L10-ГЦТ – можно представить, используя деформацию Бейна сжатием решетки вдоль оси $[001]_{\text{B2}}$ и растяжением вдоль других кубических осей $[100]_{\text{B2}}$ и $[010]_{\text{B2}}$ на необходимые величины до значений a и c L10-фазы по схеме на рисунке 7.12. Но в таком случае нарушается инвариантность плоскости плотнейшей упаковки и физически более корректно данную схему реализовывать поворотом решетки 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) (рисунок 7.13). По этой же системе сдвига происходит и двойникование (рисунок 7.13). Угол $\beta = 6,78^\circ$ между осями a_{B2} и c_{3R} , показанный на рисунке 7.13 определен экспериментально при температуре начала ТМП.

Термоупругий механизм самоаккомодирующего зарождения и последующего роста пакетов попарнодвойникованных тетрагональных кристаллов иллюстрирует схема на рисунке 7.14.

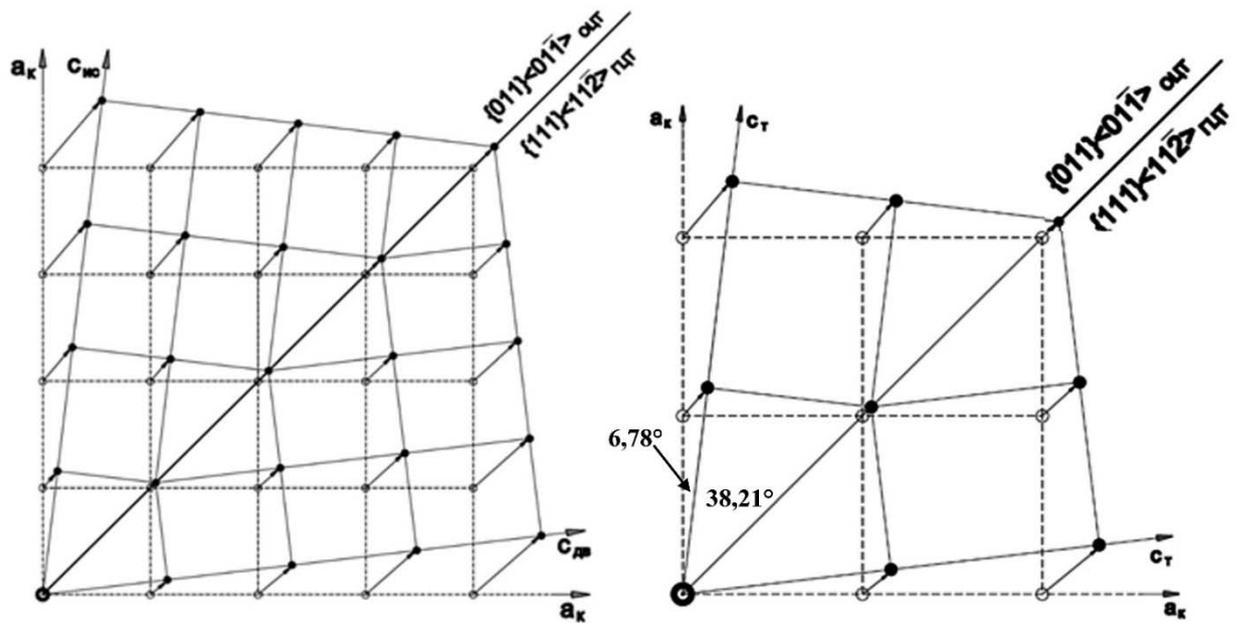


Рисунок 7.13 – Схема сдвигов, приводящих к образованию двойникового тетрагонального мартенсита (○ – положение атомов в В2-фазе; ● – положение атомов в решетке мартенсита сплава Ni₅₀Mn₅₀)

Безусловно, представленные на рисунке 7.14 варианты моделей укладки попарно двойникованных кристаллов в одном (обозначения 1, 2) или в двух пакетах (1, 2, 3, 4) являются идеализированными. Видно, что особенно на стыках пакетов нарушается полная когерентность сдвиговой деформации и будут нарастать упругие или упруго-пластические искажения и, соответственно, напряжения.

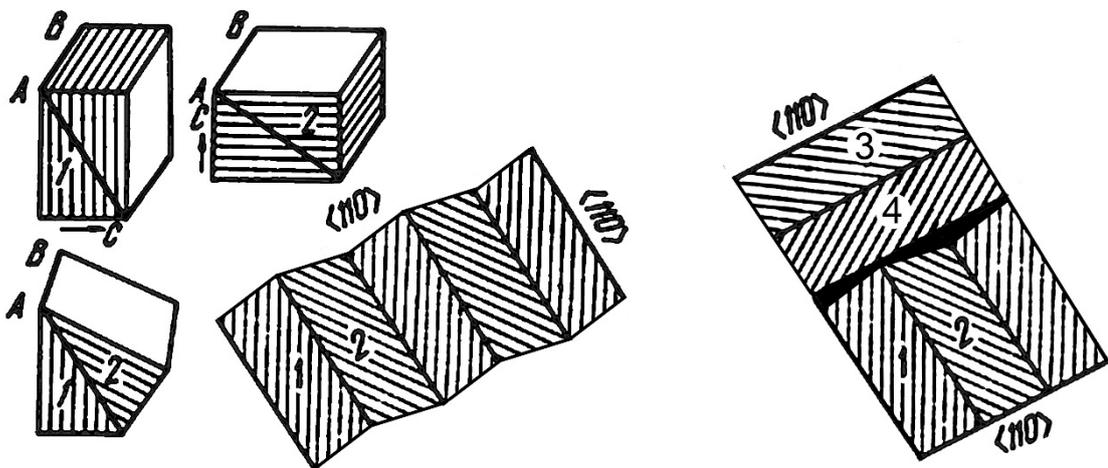


Рисунок 7.14 – Схема роста пакетов попарно двойникованного L1₀-мартенсита. 1 и 2 – кристаллы с взаимно перпендикулярными осями *c*

Тем более, что при охлаждении до комнатной температуры угол β увеличивается до 8° , т.к. изменяются параметры решетки тетрагонального мартенсита, как показано в главе 3. При этом происходит постепенно адаптивная термо-упругая переориентировка в пакетах мартенситных пластин таким образом, что на нескольких иерархический уровнях толщины пластин соотносятся друг с другом в среднем как 1:1,3. И они взаимно самосогласованы в обоих пакетах по направлению двойнивающего сдвига, что является характерным свойством термоупругости (рисунок 7.15). Вместе с тем, характер и периодичность зигзагообразных сдвигов поверхности габитуса пакетов не строго выполняются и имеют место их «сбои» (рисунок 7.15 а, б)

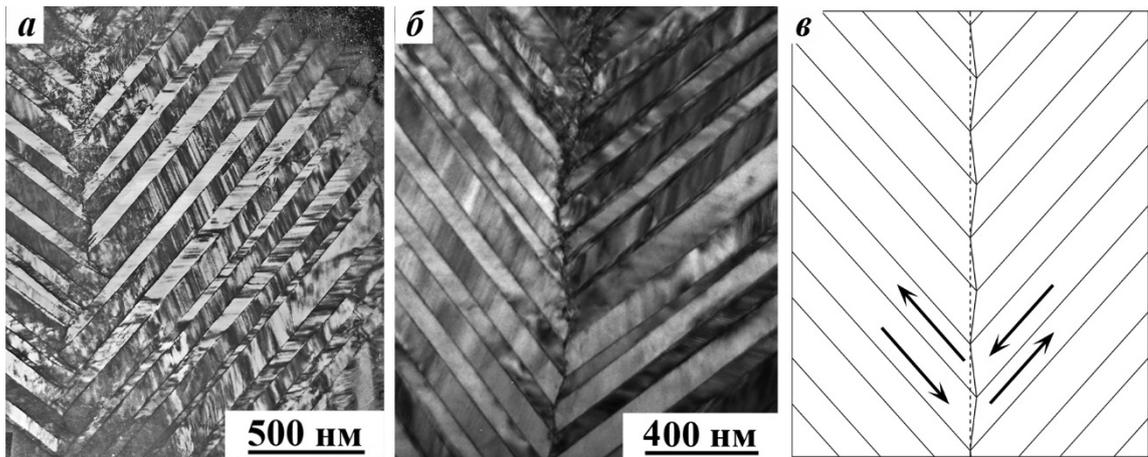


Рисунок 7.15 – Изображения структуры пакетов (а, б) и схема формирования пластин.

Направления двойнивающего сдвига показаны стрелками

Как известно, еще в 1924 г Бейном была предложена исторически первая схема перестройки γ -ГЦК \rightarrow α -ОЦК для описания мартенситного превращения в стали и сплавах железа, используя сжатие вдоль будущей оси c_α с необходимым расширением в перпендикулярной плоскости вдоль a_α и в соответствии с о.с. Бейна (рисунок 7.12): $(001)_\gamma \parallel (001)_\alpha$, $[100]_\gamma \parallel [110]_\alpha$, $[010]_\gamma \parallel [\bar{1}10]_\alpha$. Это обусловит наличие 3 кристаллографических вариантов α -мартенсита. В действительности в сталях реализуются о.с., близкие о.с. К-3 или о.с. Нишиямы и 24 варианта α -мартенсита.

В предлагаемом нами впервые кристаллоструктурном механизме ТМП на основании анализа микроэлектроннограмм экспериментально установлены для сплавов Ni-Mn в отличие от принятых для них о.с. Бейна [50] следующие о.с., инвертные о.с. Нишиямы: $(011)_{B2} \parallel (111)_{3R/2M}$; $[0\bar{1}1]_{B2} \parallel \langle \bar{2}11 \rangle_{3R/2M}$.

Их применение для описания попарнодвойникованных пакетов тетрагонального мартенсита с габитусными плоскостями типа $\{110\}_{B2}$ показано на рисунке 7.16. Первичное и вторичное микродвойникование происходит по плоскостям одного типа $\{111\}_{ГЦТ}$ ($\{110\}_{ОЦТ}$).

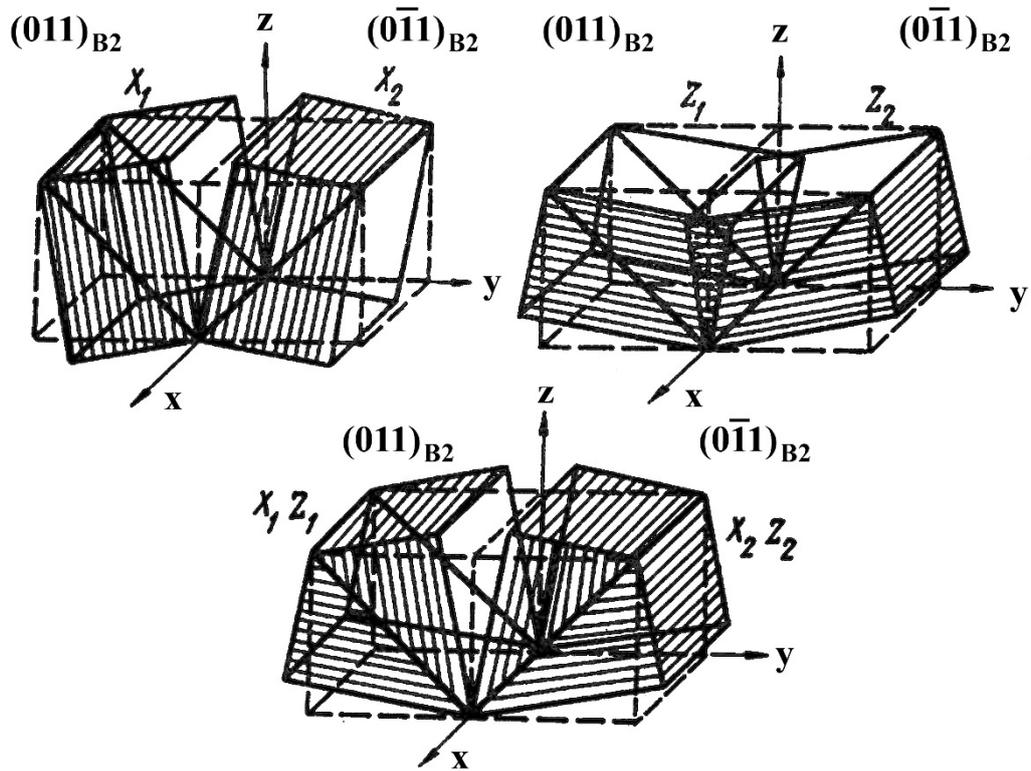


Рисунок 7.16 – Схемы взаимного сочленения тетрагональных кристаллов по плоскостям типа $\{110\}_{B2}$ габитуса и двойникования

Изображения, полученные в режиме обратноотраженных электронов (рисунок 7.17, а) и режиме «Image Quality» ДОРЭ-анализа (рисунок 7.17, б) бинарного эквиатомного сплава показали, что каждое зерно обладает своим набором пакетов мартенситных пластин. В результате анализа разориентировок вдоль прямой (рисунок 7.17, б) был построен график зависимости угла разориентировки пластин от расстояния от исходной точки (рисунок 7.18), была измерена толщина мартенситных пластин, а также их ориентационное положение относительно друг друга. Как следует из графика, в данном пакете 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 ПЭМ.

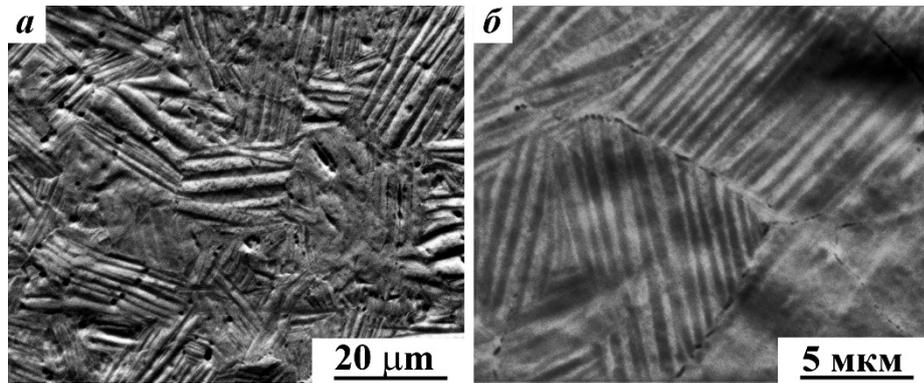


Рисунок 7.17 – Внутренняя упаковка мартенситных пластин сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, полученная в ДОРЭ-режиме методом РЭМ

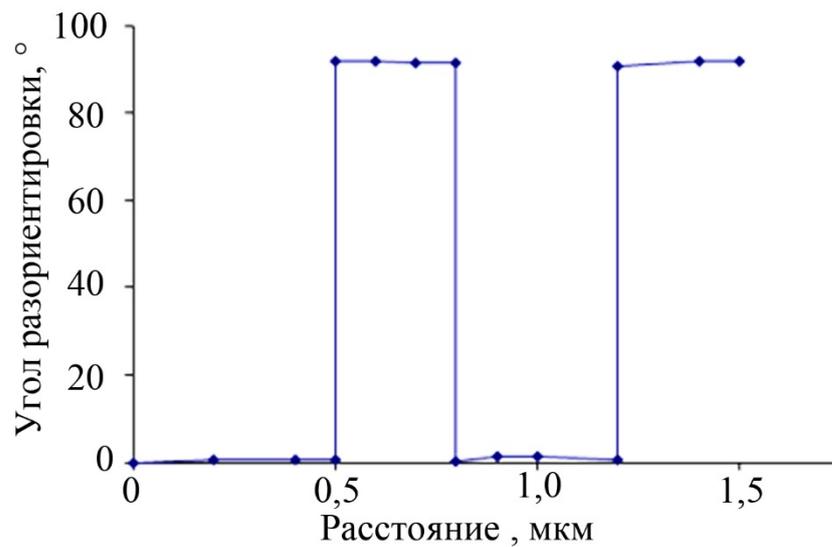


Рисунок 7.18 – Разориентировка мартенситных пластин вдоль прямой

Теоретический (или кристаллографический) ресурс обратимой деформации (ТРОД) сплавов с ЭПФ определяется максимальной деформацией кристаллической решетки при ТМП. С учетом различных особенностей структуры и ее изменений при мартенситном превращении используют разные методы оценки ТРОД. В одном из таких методов принимают в качестве такого ресурса следующие величины: максимальную деформацию решетки при ТМП в приближении монокристалла – превращение «монокристалл аустенита ↔ монокристалл мартенсита» [12, 16, 139].

ТРОД с учетом текстуры исходного аустенита определяли по методике, изложенной ниже. Решетка В2-аустенита в тетрагональном представлении при ТМП испытывает деформацию, превращаясь в тетрагональный $L1_0$ -, орторомбический $10M$ - и орторомбический слабо моноклинно-искаженной $14M$ -мартенсит.

Деформацию решетки $\varepsilon_i^{\langle uvw \rangle}$ вдоль любого i -го направления из всего множества кристаллографических направлений $\langle uvw \rangle$ рассчитывали как относительное изменение расстояния между узлами кристаллической решетки, лежащими в выбранном направлении:

$$\varepsilon_i^{\langle uvw \rangle} = (r_i^m - r_i^a) / r_i^a \quad (7.1)$$

где r_i^a - радиус-вектор в кубической системе отсчета, определяемый из соотношения: $(r_i^a)^2 = (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)a^2$, где a – параметры кубической решетки В2-аустенита, а r_i^m радиус-вектор в системе решетки мартенсита, определяемый из соотношения:

$(r_i^m)^2 = x_i^2 a^2 + y_i^2 b^2 + z_i^2 c^2 + 2x_i z_i a c \cdot \cos \beta + 2x_i y_i a b \cdot \cos \gamma + 2y_i z_i b c \cdot \cos \alpha$, где a, b, c и α, β, γ – параметры моноклинной мартенсита.

Исходя из изменений кристаллической решетки при ТМП, показанных на рисунках 7.13 – 7.16, используя соответствующие параметры, был вычислен радиус-вектор в требуемом кристаллографическом направлении, принимая во внимание тот факт, что направления в кристаллических решетках могут быть не параллельны.

На рисунке 7.19 красным цветом показаны четыре элементарные ячейки В2-фазы, на основе которых построена длиннопериодная орторомбическая решетка 10М. Видно, что новая решетка гранецентрированная, также как и элементарная ячейка L_{10} (2М) в бинарном и малолегированных сплавах.

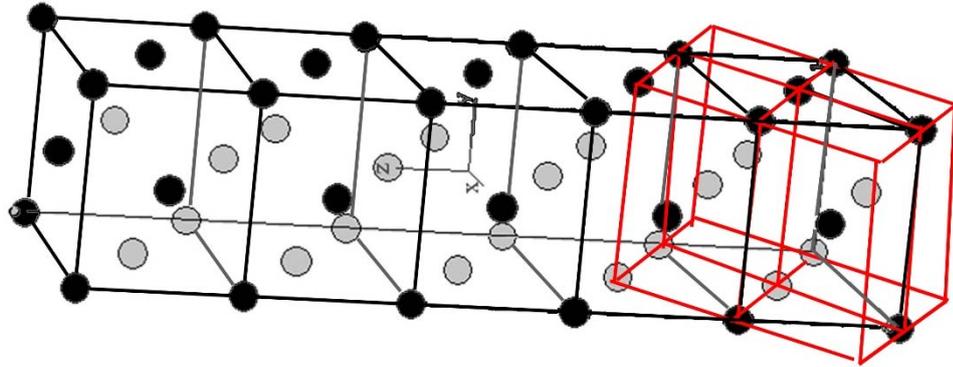


Рисунок 7.19 – Кристаллическая решетка 10М-мартенсита исследуемых сплавов

Кристаллическая решетка мартенсита 14М также сформирована из аустенитной – В2 (см. рисунок 7.20). Она тоже гранецентрирована с небольшим углом моноклинности.

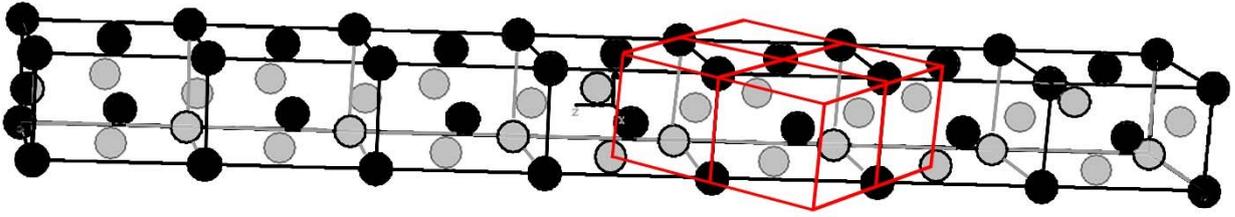


Рисунок 7.20 – Кристаллическая решетка 14М-мартенсита исследуемых сплавов

Рассмотрим простой случай бинарного сплава, когда оси с В2-аустенита и L1₀-мартенсита параллельны. При этом следует выбрать деформацию в следующих направлениях, как уже было сказано: $\langle 100 \rangle_{L1_0} \parallel \langle 110 \rangle_{B2}$. Поэтому длину стороны параллелепипеда, выбранного в В2-кристаллической решетке, в направлении $\langle 110 \rangle_{B2}$, необходимо определить как диагональ квадрата, т.е. $a \cdot \sqrt{2} = 0,4226$ нм.

Далее рассчитаем радиус-векторы аустенитной (r_i^a) и мартенситной фазах (r_i^m), при этом выбираем направления результирующей фазы $\langle 100 \rangle$:

$$(r_{\langle 110 \rangle^a})^2 = (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) \cdot a^2 = (1^2 + 0^2 + 0^2) \cdot 0,4226^2 = 0,1786 \text{ нм}^2$$

$$r_{\langle 110 \rangle^a} = 0,4226 \text{ нм}$$

$$(r_{\langle 110 \rangle^m})^2 = (x_i^2 + y_i^2) a^2 + z_i^2 c^2 = (1^2 + 0^2) \cdot 0,3880^2 + 0^2 \cdot 0,3485^2 = 0,1505 \text{ нм}^2$$

$$r_{\langle 110 \rangle^m} = 0,3880 \text{ нм}$$

Следовательно:

$$\varepsilon_{\langle 110 \rangle} = (r_i^m - r_i^a) / r_i^a$$

$$\varepsilon_{\langle 110 \rangle} = (0,3880 - 0,4226) / 0,4226 = -0,0818.$$

Таким образом, максимально возможная деформация кристаллической решетки при температуре начала ТМП в направлении $\langle 100 \rangle_{L1_0}$ – сжатие на 8,18 %. При дальнейшем охлаждении сжатие в данном направлении прогрессирует и при комнатной температуре достигает 11,5 % в том же направлении. Идентичные изменения кристаллической решетки происходят в направлении $\langle 010 \rangle_{L1_0}$, т.е. сжатие на 8,18 % при 950 К и 11,5 % - при 293 К.

Направления $\langle 001 \rangle$ в кристаллических решетках аустенита и мартенсита параллельны, поэтому для расчета необходимо использовать параметры с обеих решеток, без каких-либо пересчетов:

$$(r_{\langle 110 \rangle^a})^2 = (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) \cdot a^2 = (0^2 + 0^2 + 1^2) \cdot 0,2988^2 = 0,0893 \text{ нм}^2$$

$$r_{\langle 110 \rangle^a} = 0,2988 \text{ нм}$$

$$(r_{\langle 110 \rangle^m})^2 = (x_i^2 + y_i^2) a^2 + z_i^2 c^2 = (0^2 + 0^2) \cdot 0,3880^2 + 1^2 \cdot 0,3485^2 = 0,1215 \text{ нм}^2$$

$$r_{\langle 110 \rangle^m} = 0,3485 \text{ нм}$$

Следовательно:

$$\varepsilon_{\langle 110 \rangle} = (r_i^m - r_i^a) / r_i^a$$

$$\varepsilon_{\langle 110 \rangle} = (0,3485 - 0,2988) / 0,2988 = 0,1663.$$

Т.е. при мартенситном превращении вдоль оси с возможна максимальная деформация растяжением 16,63 %. При охлаждении до комнатной температуры происходит незначительное большее растяжение, по сравнению со сжатием в горизонтальной плоскости, до 17,80 %.

Легирование 10 ат. % Ti или Al приводит к тому, что элементарная ячейка мартенсита значительно искажается и становится длиннопериодной 10М и 14М, как показано на рисунке 7.19 и 7.20, соответственно. При этом ориентационные соотношения «аустенит – мартенсит» изменяются и ось $[001]_{\text{NM}} \parallel [100]_{\text{B2}}$ (7.19). Это является важным условием при определении ТРОД. Методом РСФА определены параметры кристаллической решетки 14М-мартенсита: $a = 0,4300$ нм, $b = 0,2700$ нм, $c = 2,9639$ нм, $\beta = 95,4^\circ$ в сплаве с 10 ат. % Al.

Определяем расстояние между узлами кристаллической решетки B2-аустенита в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle \bar{1} 10 \rangle$:

$$(\Gamma_{\langle 110 \rangle^a})^2 = (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) \cdot a^2 = (1^2 + 1^2 + 0^2) \cdot 0,2955^2 = 0,1746 \text{ нм}^2$$

$$\Gamma_{\langle 110 \rangle^a} = 0,4179 \text{ нм},$$

Поскольку направлениям $\langle 110 \rangle$ и $\langle \bar{1} 10 \rangle$ аустенита параллельны направления $\langle 100 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ аустенита, то рассчитываем изменение расстояния в данных направлениях:

$$(\Gamma_{\langle 100 \rangle^m})^2 = x_i^2 a^2 + y_i^2 b^2 + z_i^2 c^2 + 2x_i z_i a c \cdot \cos \beta = 1^2 \cdot 0,4300^2 + 0^2 \cdot 0,2700^2 + 0^2 \cdot 0,4234^2 + + 2 \cdot 1^2 + 0^2 \cdot 0,4300 \cdot 0,4234 = 0,1849 \text{ нм}^2, (\Gamma_{\langle 100 \rangle^m}) = 0,4300 \text{ нм}.$$

$$(\Gamma_{\langle 001 \rangle^m})^2 = x_i^2 a^2 + y_i^2 b^2 + z_i^2 c^2 + 2x_i z_i a c \cdot \cos \beta = 0^2 \cdot 0,4300^2 + 0^2 \cdot 0,2700^2 + 1^2 \cdot 0,4234^2 + + 2 \cdot 0^2 \cdot 1^2 \cdot 0,4300 \cdot 0,4234 = 0,1793 \text{ нм}^2, (\Gamma_{\langle 001 \rangle^m}) = 0,4234 \text{ нм}.$$

Далее вычисляем деформацию:

$$\varepsilon_{\langle 100 \rangle} = (0,4300 - 0,4179) / 0,4179 = 0,0290$$

$$\varepsilon_{\langle 001 \rangle} = (0,4234 - 0,4179) / 0,4179 = 0,0138$$

Поскольку ось c остается параллельной оси b мартенсита, поэтому расстояние между атомами в данном направлении $\Gamma_{\langle 001 \rangle^a} = 0,2955$ нм.

Определим радиус-вектор вдоль оси b ячейки мартенсита:

$$(\Gamma_{\langle 001 \rangle^m})^2 = x_i^2 a^2 + y_i^2 b^2 + z_i^2 c^2 + 2x_i z_i a c \cdot \cos \beta = 0^2 \cdot 0,4300^2 + 1^2 \cdot 0,2700^2 + 0^2 \cdot 0,4234^2 + + 2 \cdot 0^2 \cdot 1^2 \cdot 0,4300 \cdot 0,4234 = 0,0729 \text{ нм}^2, (\Gamma_{\langle 001 \rangle^m}) = 0,2700 \text{ нм}, \text{ следовательно возможна деформация вдоль данного направления:}$$

$$\varepsilon_{\langle 001 \rangle} = (0,2700 - 0,2955) / 0,2955 = 0,0864$$

Аналогичные расчеты были произведены для кристаллических решеток 14М- и 10М-мартенсита в других легированных сплавах. Для это были использованы параметры решеток, вычисленные по результатам РСФА.

По полученным данным был рассчитан ТРОД в выбранном направлении для сплавов, испытывающих ТМП при температурах выше комнатной. Результаты представлены в таблице

7.3. В последней колонке представлен суммарный ресурс деформации для нетекстурированного поликристалла. В отдельных направлениях ТРОД достигает значительных величин, превышающих 15 %, в то время как для никелида титана, данная величина на уровне 11,5 % [139], в остальных направлениях $\varepsilon \sim 5 - 7 \%$, что сравнимо с аналогичными показателями для NiTi. Наблюдается также некоторая зависимость ТРОД от состава: чем выше концентрация третьего компонента, тем больше запас деформации.

Таблица 7.3. 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

Любопытно отметить, что значения объемного эффекта ТМП некоторым образом коррелируют с суммарными значениями ТРОД, для этого необходимо сравнить последние столбцы в таблицах 7.3 и 7.4. Превышение теоретических пределов может быть объяснено текстурированностью некоторых образцов.

Таблица 7.4. Объемный эффект ТМП на одну элементарную ячейку

%Al	a, нм	Удельный объем аустенита, нм ³	a, нм	b, нм	$c^* = c_{NM}/N$, нм	β , °	Удельный объем мартенсита, нм ³	Изменение удельного объема, нм ³
0	0,2988	0,0133	0,3880	0,3880	0,3490	90	0,0131	-1,5270
10	0,2955	0,0129	0,4300	0,2700	0,4234	95,4	0,0122	-5,1719
18	0,2929	0,0126	0,4322	0,2709	0,4234	95,38	0,0123	-1,7871
20	0,2910	0,0123	0,4399	0,2701	0,4280	90	0,0127	3,1966
22	0,2916	0,0124	0,4401	0,2701	0,4280	90	0,0127	2,5786
%Ti								
5	0,2985	0,0133	0,4400	0,2699	0,4222	90	0,0125	-5,7118
10	0,2981	0,0132	0,4450	0,2729	0,4230	90	0,0128	-3,0613

Видно, что максимальная деформация возможна в сплавах, легированных не большим количеством алюминия (10 ат. %) и титана (5 ат. %). Также важно отметить, что в большинстве сплавов наблюдается отрицательная деформация, т.е. сжатие. И только в сплавах, легированных 20 и 22 ат. % Al наблюдается растяжение кристаллической решетки 10М. В данных сплавах, судя по всему, доминирует деформация вдоль направления $\langle 100 \rangle$, параллельного направлению $\langle 110 \rangle$ аустенита.

Установлено, что мартенсит всех сплавов имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких пластинчатых и внутренне двойникованных кристаллов с плоскими границами габитусов $\{111\}L1_0 \parallel \{101\}B2$. 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 аустенита $\{101\}\langle 10\bar{1} \rangle$, а само мартенситное превращение в изучаемых сплавах носит высокообратимый термоупругий характер.

Выводы по главе 7

1. Показано, что в трехкомпонентных сплавах систем Ni-Mn-Me (Me = Ti, Al, Ga) квазибинарных разрезов NiMn – NiTi, NiMn – NiAl, NiMn – NiGa в аустените, практически в соответствии с принципом целевого легирования подрешеток сверхструктуры исследуемых сплавов, формируется атомноупорядоченные по типу B2-сверхструктуры, а в сплавах, легированных Al и Ga.
2. Электронно-микроскопически 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 $\{101\}\langle 101 \rangle_{\text{оцк}}$ с образованием нанолокализованных сдвиговых структур.
3. Сделан вывод, что системы двойникового сдвига мартенсита $\{111\}\langle 11\bar{2} \rangle_{\text{ГЦТ}}$ (или $\{101\}\langle 10\bar{1} \rangle_{\text{оцт}}$) наследуют мягкую моду аустенита $\{101\}\langle 10\bar{1} \rangle$, а само мартенситное превращение в изучаемых сплавах носит высокообратимый термоупругий характер. Как следствие мартенсит всех сплавов имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких пластинчатых и внутренне двойникованных кристаллов с плоскими границами габитусов $\{111\}_{L10} \parallel \{101\}_{B2}$.
4. Впервые предложен кристаллоструктурный механизм ТМП $B2 \leftrightarrow L1_0$ (2M) для сплавов Ni-Mn путем однородного сдвига атомов кристаллической решетки B2-аустенита в направлении, параллельном $\langle 01\bar{1} \rangle$, по плоскости $\{011\}$ (или $\langle 11\bar{2} \rangle$ по плоскости $\{111\}$ в базисе ГЦТ $L1_0$) и установлены, в отличие, от принятых для них о.с. Бейна, ориентационные соотношения: $(011)_{B2} \parallel (111)_{3R/2M}$; $[0\bar{1}1]_{B2} \parallel \langle \bar{2}11 \rangle_{3R/2M}$.
5. Рассчитаны значения теоретического ресурса обратимой деформации, которые оказались максимальными (до 5 %) для сплавов, умеренно легированных алюминием (10 ат. %) и титаном (5 ат. %).

Заключение

В результате выполнения диссертационной работы достигнута поставленная цель и задачи. При проведении 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, были получены следующие основные результаты и сделаны выводы:

1. Установлено, что исследованные в работе сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ и $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ при температуре 1100 К являются однофазными и в аустенитном состоянии имеют атомноупорядоченную решетку по типу B2 с параметром решетки a_{B2} , близким 0,2988 нм. При комнатной температуре они находятся в состоянии тетрагонального мартенсита L1_0 с параметрами, близкими $a_{\text{L10}} = 0,3740$ нм, $c_{\text{L10}} = 0,3520$, $c/a = 0,94$. Определена их температурная зависимость.
2. Определено, что высокообратимое мартенситное превращение $\text{B2} \leftrightarrow \text{L1}_0$ происходит в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ при температурах $M_s = 980$ К, $M_f = 920$ К, $A_s = 970$ К, $A_f = 1020$ К, а в сплаве $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{51}$ 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 L2_1 . 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 - L1_0 , 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 двойнивающего 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- $L1_0$) и установлены, в отличие, от принятых для них ориентационных соотношений Бейна, соотношения: $(011)_{B2} \parallel (111)_{3R/2M}$; $[0\bar{1}1]_{B2} \parallel \langle \bar{2}11 \rangle_{3R/2M}$.
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 сокращений

- ЦКП ИФМ УрО РАН – Центр коллективного пользования Института физики металлов Уральского отделения Российской академии наук;
- ФАНО – Федеральное агентство научных организаций
- РНФ – Российский научный фонд
- РФФИ – Российский фонд фундаментальных исследований
- ТМП – термоупругое мартенситное превращение;
- МП – мартенситное превращение;
- ЭПФ – эффект памяти формы;
- ГЦК – гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка;
- ОЦК – объемно-центрированная кубическая кристаллическая решетка;
- ОЦТ – объемно-центрированная тетрагональная кристаллическая решетка;
- о.с. К-З – ориентационные соотношения Курдюмова-Загкс;
- M_s – температура начала мартенситного превращения;
- M_f – температура конца мартенситного превращения;
- A_s – температура начала обратного мартенситного превращения;
- A_f – температура конца обратного мартенситного превращения;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- РЭМ – растровая электронная микроскопия;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- ЭСУ – эффект сверхупругости;
- ЭПУ – эффект псевдоупругости;
- M_d – температура начала мартенситного превращения при нагружении;
- ЭОЗФ – эффект двух- или многократного обратимого запоминания формы;
- ЭРПФ – эффекты реверсивной памяти формы;
- ЭБПФ – эффекты баропамяти;
- о.р. – обратная решетка;
- о.з. – ось зоны;
- ТРОД – теоретический (кристаллографический) ресурс обратимой деформации.

Литература

1. Курдюмов, Г.В. Явления закалки и отпуска / Г.В. Курдюмов. – М.: Металлургиздат, 1960. – 64 с.
2. Кауфман, Л. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений / Л. Кауфман, М. Коэн // Успехи физики металлов. – 1961. – Т.4. – С. 192 – 289.
3. Садовский, В.Д. Структурная наследственность в стали / В.Д. Садовский. – М.: Металлургия, 1967. – 205 с.
4. Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. – М.: Наука, 1977. – 238 с.
5. Корнилов, И.И. Никелид титана и другие сплавы с “эффектом памяти” / И.И. Корнилов, О.К. Белоусов, Е.В. Качур. – М.: Наука, 1977. – 179 с.
6. Гуревич, А.С. Эффект памяти формы в сплавах: Пер. с англ. Л.М. Бернштейна / А.С. Гуревич; под ред. В.А. Займовского. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.
7. Варлимонт, Х. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота / Х. Варлимонт, Л. Дилей. – М.: Наука, 1980. – 205 с.
8. Лахтин, Ю.М. Материаловедение и термическая обработка металлов, учебник для студентов металлургических специальностей вузов / Ю.М. Лахтин. – 3-е изд. – М.: Металлургия, 1983. – 359 с.
9. Гуляев, А.П. Металловедение. Учебник. / А.П. Гуляев. – 6-е изд. доп. и перераб. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
10. Лихачев, В.А. Эффект памяти формы / В.А. Лихачев, С.Л. Кузьмин, З.П. Каменцева. – Ленинград: ЛГУ, 1987. – 218 с.
11. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки, Ю. Сэкигити, Ц. Тадаки, Т. Хомма, С. Миядзаки; под ред. Х. Фунакубо. Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
12. Хачин, В.Н. Никелид титана: структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушкин, В.В. Кондратьев. – М.: Наука, 1992. – 160 с.
13. Кащенко, М.П. Волновая модель роста мартенсита при $\gamma - \alpha$ превращении в сплавах на основе железа / М.П. Кащенко. – Екатеринбург. УИФ «Наука». 1993. – 224 с.
14. Ильин, А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах / А.А. Ильин. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
15. Материалы с эффектом памяти формы. спр. изд. в 4-х томах / С.П. Беляев, А.Е. Волков, В.А. Ермолаев, З.П. Каменцева, С.Л. Кузьмин, В.А. Лихачев, В.Ф. Мозгунов, А.И. Разов, Р.Ю. Хайров; под общ. ред. В.А. Лихачева. – СПб.: НИИХ СПбГУ, 1997, 1998.

16. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368 с.
17. Смирнов, М.А. Основы термической обработки стали: учебное пособие / М.А. Смирнов, В.М. Счастливцев, Л.Г. Журавлев. – М.: «Наука и технологии», 2002. – 519 с.
18. Попов, А.А. Теория превращений в твердом состоянии / А.А. Попов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. –168 с.
19. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / В.Г. Пушин, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 438 с.
20. Любодюк, В.А. Мартенситные превращения / В.А. Любодюк, Э.И. Эстрин. – М.: Физматлит, 2009. – 352 с.
21. Счастливцев, В.М. Мартенситное превращение в магнитном поле / В.М. Счастливцев, Ю.В. Калетина, Е.А. Фокина. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. – 486 с.
22. Сагарадзе, В.В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров. – Екатеринбург: УрО РАН, 2013. – 720 с.
23. Эффекты памяти формы и их применение в медицине / В.Э. Гюнтер, В.И. Итин, Л.А. Монасевич, Ю.Н. Паскаль и др. – Новосибирск: Наука, 1992. –742 с.
24. Журавлев, В.Н. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине / В.Н. Журавлев, В.Г. Пушин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 150 с.
25. Гюнтер, В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук и др. – Томск: МИЦ, 2006. – 296 с.
26. Сверхэластичные сплавы с эффектами памяти формы в науке, технике и медицине / С.А. Муслов, В.А. Андреев, А.Б. Бондарев, П.Ю. Сухочев. М.: Изд. “Фолиум”, 2010. – 456 с.
27. Shape memory alloys: Properties, Technoloies, Opportunities / Ed. By N. Resnina, V. Rubanic – Plafficon, Switzerland: Trans Tech publications Ltd, 2015 – 642 p.
28. Mehaddene, T. Interplay of structural instability and lattice dynamics in Ni₂MnAl shape memory alloys: Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation / Tarik Mehaddene – Munich, 2007. – 94 с.
29. Strain glass in Fe-doped Ti–Ni / D. Wang, Zh. Zhang, J. Zhang, Yu. Zhou, Yu Wang, X. Ding, Yu. Wang, X. Ren // Acta Materialia. – 2010. – V. 58, Is. 18. – P. 6206 – 6215
30. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys / T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes // Physical Review B. – 2005. – V. 72, – P. 014412-1 – 014412-9.

31. X-ray Study of Phase Transformations in Martensitic Ni-Al Alloys / P.L. Potapov, S.Y. Song, V.A. Udoenko, S.D. Prokoshkin // *Metallurgical and materials transactions A* / – 1997. – V. 28A. – P. 1133 – 1142.
32. Литвинов, В.С., Бездиффузионное превращение в Ni – Al сплавах с решеткой хлористого цезия / В.С. Литвинов, Л.П. Зеленин, Р.Ш. Шкляр // *ФММ*. – 1971. – Т. 31, Вып. 1, С. 138-142.
33. Enami, K. Memory effect in Ni – 36.5 at pct Al martensite / K. Enami, S. Nenno // *Met. Trans.* – 1971. – V. 2, № 5. – P. 1487 – 1490.
34. Ab initio calculations of structure and lattice dynamics in Ni–Mn–Al shape memory alloys / T. Büsgen, J. Feydt, R. Hassdorf, S. Thienhaus, M. Moske, M. Boese, A. Zayak, P. Entel // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V.70. – P. 014111-1 – 014111-8.
35. Потапов, П.Л. Мартенситные превращения и высокотемпературный эффект памяти формы в интерметаллиде NiMn, легированном Ti / П.Л. Потапов // *МиТОМ*. – 1993. – № 9. С. 25 – 29.
36. 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. Укусников // *ЖТФ*. – 2015. – Т. 85., № 9. – С. 71 – 76.
37. Микроструктура термоупругого мартенсита и диаграмма мартенситных превращений в сплавах Ni-Mn-Ti / Е.С. Белослудцева, Н.Н. Куранова, Е.Б. Марченкова, В.Ю. Стукалов, А.Н. Укусников // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2016. – №12, ч. 8. – С. 1397 – 1401.
38. Лободюк, В.А. Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов / В.А. Лободюк, Ю.Н. Коваль, В.Г. Пушин // *ФММ*. – 2011. – Т. 111, №2. – С. 169 – 194.
39. Пушин, В.Г. Исследование предпереходных состояний и мартенситного превращения в В2-сплавах Ni-Al / В.Г. Пушин, С.П. Павлова, Л.И. Юрченко // *ФММ*. – 1989. – Т. 67, №1. – С. 164 – 174.
40. Электронно-микроскопическое и рентгенографическое исследования предмартенситных явлений в В2-сплавах системы Ni - Al / В.Г. Пушин, Л.И. Юрченко, А.Ю. Соколова, Л.Ю. Иванова // *ФММ*. – 1994. – Т. 78, №6. – С.104 – 113.
41. *Физическое металловедение* / под редакцией Р. Кана. – Вып. 1. – М.: Мир, 1967 – 333 с.
42. 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.
43. Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all-d-metall 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.

44. Chakravorty, S. Thermoelastic martensitic transformations in β' Ni-Al alloys / S. Chakravorty, C.M. Wayman // *Met. Trans. A.* – 1976. – V. 7, Is. 4. – P.555 – 582.
45. Krasevec, V. The complex martensite in quenched NiMn alloy / V. Krasevec // *Phys. stat. sol. (a)* – 1975 – V. 30. – P. 241 – 250.
46. HREM investigations of martensite precursor effect and stacking sequences in Ni-Mn-Ti alloys / D. Schryvers, D.E. Lahjouji, B. Sloopmaekers, P.L. Potapov // *Scripta metall. mater.* – 1996. – V. 35. – P. 1235 – 1241.
47. Фазовые и структурные превращения в легированных сплавах Ni-Mn, / К.А. Юрченко, Л.И. Юрченко, В.Г. Пушин, Н.И. Коуров // *ФММ.* – 2008. – Т. 72, № 8. – С. 1144 – 1146.
48. Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys / V.A. Chernenko, C. Segui, E. Cesari, J. Pons and V. V. Kokorin / *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, № 5.– P. 2659 – 2662.
49. Гусева, Л.Н. О структуре сплавов никеля с алюминием в области β -фазы при высоких температурах / Л.Н. Гусева, Е.С. Макаров // *ДАН СССР.* – 1957. – Т. 77, № 4. – С. 615 – 616.
50. Adachi, K. Transformation behavior of nearly stoichiometric Ni-Mn alloys / K. Adachi, C.M. Wayman // *Met. Trans. A.* – 1985. – V. 16. – P. 1567 – 1579.
51. Adachi, K. Electron microscopic study of Θ -phase martensite in Ni-Mn alloys / K. Adachi, C.M. Wayman // *Met. Trans. A.* 1985.V.16. P. 1581-1597.
52. Adachi, K. Tempering effect in Θ -phase martensite in Ni-Mn alloys / K. Adachi, C.M. Wayman // *Metallography.* 1984. – V.17. – P. 419 – 437.
53. . Кристаллическая структура мартенсита в интерметаллиде MnNi с добавками титана / Е.З. Винтайкин, С.Ю. Макушев, Н.А. Полякова, П.Л. Потапов, В.А. Удовенко // *ФММ.* – 1990. – №6 – С. 115 – 120.
54. Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni–Mn–Ga / J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, R. Santamarta // *Materials Science and Engineering A.* – 2008. – V. 481 – 482. – P.57 – 65.
55. Kasper, J.S. The antiferromagnetic structure of NiMn // J.S. Kasper, J.S. Kouvel // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1959– V. 11, – P. 231 – 238.
56. The martensitic structure and shape-memory effect in NiMn alloyed by Ti and Al / P.L. Potapov, N.A. Polyakova, V.A. Udoenko, E.L. Svistunova // *Zeitschrift fur Metallkunde.* – 1996. – Is. 1, V. 87. – P. 33 – 39.
57. Chernenko, V.A. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system / V.A. Chernenko, E. Cezari, V.V. Kokorin, I.N. Vitenko // *Scr. Mat.* 1995. – V. 33. – P. 1239 – 1244.
58. . Shape memory effect in NiAl and NiMn based alloys / K.K. Lee, P.L. Potapov, S.Y. Song, M.C. Shin // *Scripta materialia* –1997. – V. 36, No. 2. – P. 207 – 212.
59. Webster, P.J. Heusler Alloys / P.J. Webster // *Contemp. Phys.* – 1969. – V.10, №6. – P. 559 – 577.

60. Au, Y.K.. Thermoelastic behavior of the martensitic transformation in β' NiAl alloys / Y.K. Au, C.M. Wayman // *Scripta metallurgica*. – 1972. – V. 6, – P. 1209 – 1214.
61. Kainuma, R. Martensitic transformations in NiMnAl β phase alloys / R. Kainuma, H. Nakano, K. Ishida // *Metallurgical and materials transactions A*. – 1996. – V. 27 A. – P. 4153 – 4162.
62. Saburi, T. Crystallographic similarities in shape memory martensites / T. Saburi, C.M. Wayman // *Acta metallurgica*. – 1979. – V. 27. – P. 979 – 995.
63. Ziebeck, K.R.A. Helical magnetic order in Ni₂MnAl / K.R.A. Ziebeck, P.J. Webster // *J. Phys. Metal. Phys.* – 1975. – V. 5. – P. 1756 – 1765.
64. Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys / P Entel, V D Buchelnikov, V V Khovailo, A T Zayak, W A Adeagbo, M E Gruner, H C Herper, E FWassermann // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006. – V. 39 – P. 865 – 889.
65. Effect of Hydrostatic Pressure on P-14M-2M and P-2M Martensitic Transformations in Single Crystalline Ni–Mn–Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys / J. Kim, T. Taniguchi, T. Fukuda, T. Kakeshita // *Materials Transactions*. – 2005. – V. 46, No. 8 – P. 1928 – 1932.
66. Ball, A. Observation of martensitic transformation in the compound NiAl / A. Ball // *Met. Sci. J.* – 1967. – V. 1, № 3. P. 47 – 48.
67. Особенности мартенситного превращения и тонкая структура интерметаллического соединения Ni₅₀Mn₅₀ / В.Г. Пушин, Е.С. Белослудцева, В.А. Казанцев, Н.И. Коуров // *Материаловедение*. – 2012. – №11. – С. 3-10.
68. Высокотемпературный эффект памяти формы и термоупругое мартенситное превращение В2-L1₀ 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, Вып. 6. – С. 104 – 113.
69. Potapov, P.L. The elastic energy induced by martensitic transformation in NiMn(Ti) / P.L. Potapov // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1994. – V. 31, No. 9. – P. 1243 – 1248.
70. Guo, C. Thermodynamic Optimization of the Mn-Ni System / C. Guo, Z. Du // *Intermetallics*. – 2005. – V. 13. – P. 525 – 534.
71. Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys / N. Lanska, O. SÄoderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko and V. K. Lindroos // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95, No 12, P. 8074 – 8078.
72. Structures of the layered martensitic phases of Ni-Mn-Ga alloys / J. Pons, R. Santamarta, V.A. Chernenko, E. Cesari // *Material science and engineering*. – 2006 – V. 438 – 440. – P. 931 – 934.
73. Morito, S. Electron microscopy of new martensites with long period stacking order structures in Ni₅₀Al_xMn_{50-x} alloys I. Structures and morphologies / S. Morito, K. Otsuka // *Materials Science and Engineering*. – 1996. –V. A 208. – P. 47 – 55.

74. Magnetic properties and martensitic transitions in annealed $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Al}_{20}$ / L. Manosa, A. Planes, M. Acet, E. Duman, E. F. Wassermann // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93, No. 10. – P. 8498 – 8500.
75. Kokorin, V.V. Stress-induced martensitic transformations in nickel manganese gallium Ni_2MnGa / V.V. Kokorin, V.V. Martynov, V.A. Chernenko // *Scripta Mater. et Mater.* – 1992. – V. 26. – P. 175 – 177.
76. Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys / J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari // *Acta Mater.* – 2000 – V. 48, – P. 3027 – 3038.
77. S. Aksoy. Magnetic interactions in martensitic Ni-Mn based Heusler systems: Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) eingereichte Dissertation von / Seda Aksoy – Ankara, 2010 – 138 с.
78. Ferromagnetic shape memory alloys: structural and thermal properties / J.J. Suñol, L. Escoda, R. Coll, J. Saurina, T. Sánchez, V.M. Prida, B. Hernando // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, – 2010. – V. 13P. 012004-1 – 01200-6.
79. Choi, B.S. Thermal, Magnetic, and Magnetoelastic Data on Three Different Heusler Alloys Based on Ni–Mn–X (X = Ga, In, or Sn) / B.S. Choi // *IEEE transactions on magnetics.* – 2006. – V. 42, No. 7. – P. 1770 – 1777.
80. Behera, A. Analysis of Martensitic Transformation in Ni-Mn-Sn FSMA / A. Behera, S.C Mishra // *Advances in Mechanics and Materials.* – 2012. – P. 429 – 434.
81. Ферромагнетики с памятью формы / А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Тагаки, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин // *УФН.* – 2003. – Т. 173, № 6. – С. 577 – 608.
82. Jin, Y. M. Theory and experimental evidence of phonon domains and their roles in pre-martensitic phenomena [Электронный ресурс] / Y. M. Jin, Yu U. Wang, Y. Ren // *Nature Partner Journals: Computational Materials* 1. – 2015. – Article number: 15002. – Режим доступа: <http://www.nature.com/articles/npjcompumats20152>.
83. Schryvers, D. Martensitic and related transformations in Ni-Al alloys / D. Schryvers // *J. Phys. IV, C2.* – 1995. – Supl. III, Vol. 5. – P. 225 – 233.
84. Composition and temperature dependence of the magnitocrystalline anisotropy in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1+y}\text{Ga}_{1+z}$ ($x+y+z=0$) Heusler alloys / F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, L. Morellon, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, L. Righi // *Applied physics letters.* – 2002. – Vol. 81, No. 21. – P. 4032 – 4034.
85. 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.
86. Han, M. Twin boundary structure of the modulated variants in Ni-Mn-Ga alloys / M. Han, F.F. Kong // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2008. – V. 458 (1-2). – P. 218 – 222.
87. Lanska, N. Microstructure change in Ni-Mn-Ga seven-layered martensite connected with MSM effect / N. Lanska, K. Ullakko // *J. Phys. IV France.* – 2003. – V. 112. – P. 925 – 928.

88. Schryvers, D. Electron microscopy studies of martensite microstructures / D. Schryvers // *J. Phys. IV France* 7. – 1997. – C5. – P. 109 – 118.
89. Henninger, F. Martensitic Transformations in Ni-Mn-Al Alloys (in German) / F. Henninger, H. Opielka, E. Wachtel // *Z. Metallkd.* – 1986. – V. 77. – P. 746 – 748.
90. Raghavan, V. Al-Mn-Ni (Aluminum-Manganese-Nickel) / V. Raghavan // *V Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Editor: John Morral. – 2006. – Vol. 27, No. 5. – P. 493 – 496.
91. Phase Equilibria and Stability of the B2 Phase in the Ni-Mn-Al and Co-Mn-Al Systems / R. Kainuma, M. Ise, K. Ishikawa, I. Ohnuma, K. Ishida // *J. Alloys Compd.* – 1998. – V. 269. – P. 173 – 180.
92. Constitution of Mn-Al-(Cu, Fe, Ni or C) Alloys Near the Magnetic Phase / C. Muller, H.H. Stadelmaier, B. Reinsch, G. Petzow // *Z. Metallkd.* – 1997. – V. 88(8). – P. 620 – 624.
93. New martensite structures and composition dependence of martensitic transformations in $Ni_{50}Al_xMn_{50-x}$ alloys / T. Inoue, S. Morito, Y. Murakami, K. Oda and K. Otsuka // *Materials Letters.* – 1994. – V. 19. – P. 33 – 37.
94. 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
95. Потапов, П.Л. Фазовый состав и пластичность сплавов с эффектом памяти формы системы Ni-Mn-Ti / П.Л. Потапов, О.П. Максимова, Е.З. Винтайкин // *МирТом.* – 1994. – №1. – С. 31 – 34.
96. Alvares, K. Effect of alloying elements on microstructure, martensitic transformation and properties of Ni-Mn based alloys / K. Alvares, H.Y. Kim, S. Miyazaki // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2009. – V. 25, No. 5. – P. 649 – 654.
97. Coexisting ferro- and antiferromagnetism in Ni_2MnAl Heusler alloys / M. Acet, E. Duman, E.F. Wassermann, L.I. Manosa, A. Planes // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 92. – P. 3867 – 3871.
98. Magnetic and structural transitions in the melt-spun Heusler alloy $Ni_{53}Mn_{25}Al_{22}$ / C. Liu, W. Zhang, Zh. Qian, Zh. Hua, Q. Zhao, Y. Sui, W. Su, M. Zhang, Zh. Liu, G. Liu, G. Wu // *Journal of alloys and compounds.* – 2007. – V. 433. – P. 37 – 40.
99. Lattice dynamics and phonon softening in Ni-Mn-Al Heusler alloys / X. Moya, L. Manosa, A. Planes, Th. Krenke, M. Acet, V.O. Garlea, T.A. Lograsso, D.L. Schalager, J.L. Zarestky // *Physical review B.* – 2006. – V. 73. – P. 064303-1 – 064303-6.
100. Adaptive Modulations of Martensites / S. Kaufmann, U. K. Roßler, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz, S. Fahler // *Physical review letters.* – 2010. – V. 104. – P. 145702-1 – 145702-4.
101. Мартенситные превращения и магнитоиндуцированные деформации в сплавах $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ / 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.

102. Маркова, Г.В. Двойниковая структура в интерметаллидных Mn-Ni-Ti – сплавах с термоупругим мартенситным превращением / Г.В. Маркова. – МиТОМ. – 1998. – № 4. – С. 17-20.
103. Электрические и магнитные свойства сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Mn_x$ / Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, Л.И. Юрченко, К.А. Юрченко / ФММ. – 2002. – Т. 94, № 3. – С. 51 – 55.
104. Тройные сплавы Ti-Ni-Mn / В.Г. Пушин, К.А. Юрченко, Л.И. Юрченко, Н.И. Коуров // ФММ. – 2002. – Т. 93, № 3. – С. 75 – 82.
105. Transformation twinning of Ni-Mn-Ga characterized with temperature-controlled atomic force microscopy / M. Reinhold, Ch. Watson, W. B. Knowlton, P. Müllner // J Appl Phys. – 2010. – V. 107(11). P. 113501-1 – 113501-7.
106. Потапов, П.Л. Кристаллическая структура мартенсита в интерметаллиде NiMn с добавками титана / П.Л. Потапов, В. А. Удовенко // Известия высших учебных заведений, физика. – 1994. – № 1. – С. 114 – 122.
107. Guenin, G. Localized lattice instability related to the nucleation problem of martensite / G. Guenin, P.F. Gobin // Journal de physique. – 1982. – Colloque C4, S. 12, T. 43. – P. C4-57 – C4-67.
108. 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.
109. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase / A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullako // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 80, № 10. – P. 1746 – 1748.
110. Ordering and martensitic transformations of Ni_2AlMn Heusler alloys / Y. Sutou, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // Metallurgical and materials transactions A. – 1998. – V. 29A. – P. 225 – 227.
111. Magnetic properties and large magnetic-field-induced strains in off-stoichiometric Ni-Mn-Al Heusler alloys / A. Fujita, K. Fukamichi, F. Gejima, R. Kainuma, K. Ishida // Applied physics letters. – 2000. – V. 77, No. 19. – P. 3054 – 3056.
112. Официальный сайт Springer Materials, фазовые диаграммы [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://materials.springer.com/isp/phase-diagram> (дата обращения: 16.01.2015).
113. Okamoto, H. Binary Alloys Phase Diagrams / H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak; T. B. Massalski et al (Eds.) – 2nd ed. – USA: ASM International, 1990. – 3589 p. – 3 v.
114. Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals / K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O’Handley, V. V. Kokorin // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 69. – P. 1966 – 1998
115. Структуры и стабильность упорядоченных фаз / Э.В. Козлов, В.М. Дементьев, Н.М. Кормин, Д.М. Штерн. – Томск: Изд. ТГУ, 1994. – 245 с.
116. Чуистов, К.В. Упорядочение и распад в пересыщенных твердых растворах / К.В. Чуистов. – Киев: РИО ИМФ, 1999. – 215 с.

117. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана / А.И. Потекаев, А.А. Клопотов, Э.В. Козлов, В.В. Кулачина. – Томск: Изд. НТЛ, 2004. – 296 с.
118. Садовский, В.Д. К вопросу о влиянии магнитного поля на мартенситное превращение в стали / В.Д. Садовский, Н.М. Родигин, Л.В. Смирнов, Г.М. Филончик, И.Г. Факидов // ФММ. – 1961. – Т.12, № 2. – С. 302– 304.
119. Martensitic transformation and related magnetic effects in Ni–Mn-based ferromagnetic shape memory alloys / W. Dun-Hui, H. Zhi-Da, X. Hai-Cheng, M. Sheng-Can, Ch. Shui-Yuan, Zh. Cheng-Liang, D. You-Wei // Chin. Phys. B. – 2013. – V. 22, No. 7. – 077506-1 – 077506-10.
120. Long-period martensitic structures of Ni-Mn-Ga alloys studied by high-resolution transmission electron microscopy / J. Pons, R. Santamarta, V.A. Chernenko, E. Cesari // Journal of applied physics. – 2005. – V.97. – P. 083516-1 – 083516-7.
121. Operation and Maintenance Instructions. MetaServ 250 Twin Grinder Polishers // BUEHLER GmbH, Dusseldorf, Germany, 2011. – P. 20.
122. Model 170 Ultrasonic Disk Cutter. Instruction manual // PA, USA, 2007 – P. 24.
123. Instruction manual. Model 200 Dimpling Grinder // PA, USA. – P. 32.
124. Model 1010 Ion Mill. Standart magnification version. Instruction manual // PA, USA. – P. 74.
125. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский [и др.]. М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
126. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учебн. пособие для вузов / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – 3-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.
127. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Перевод с английского / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан; под ред. Л.М. Утевского. – М.: «Мир», 1968 – 575 с.
128. Эндрюс, К. Электронограммы и их интерпретация. Пер. с англ. М.П. Усикова / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун. – М.: Издательство «МИР», 1971. – 256 с.
129. Утевский, Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л.М. Утевский. – М.: «Металлургия», 1973 – 584 с.
130. Официальный сайт Oxford Instruments [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.oxford-instruments.com/products/microanalysis/ebsd (Дата обращения: 14.04.2017)
131. Харитонов, Л.Г. Определение микротвердости / Л.Г. Харитонов. – Брошюра. – М.: Металлургия, 1967. – 48 с.
132. ГОСТ 9450 – 76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Переиздание с дополнениями. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 35 с.
133. Микротвердомер ПМТ 3. Техническое описание и инструкция к эксплуатации. - Л.: оптико-механическое объединение им. В.И. Ленина, 1977. – 28 с.

134. Официальный сайт коМПании NETZSCH [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.netzsch.com/> (Дата обращения:13.04.2017)
135. Погодин-Алексеев, Г.И. Металловедение. Методы анализа, лабораторные работы и задачи / Г.И. Погодин-Алексеев, Ю.А. Геллер, А.Г. Рахштад. – М.: Государственное издательство оборонной промышленности. – 1950. – 458 с.
136. Салем, Р.Р. Физическая химия. Термодинамика / Р.Р. Салем. – М.: Физматлит, 2004. – 352 с.
137. Уманский, Я.С. Рентгенография металлов. Ред. В.Г. Лютцау. М.: Metallurgizdat. – 1960. – 448 с.
138. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. Я.С. Уманского. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 863 с.
139. Крейцберг А.Ю., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Коротицкий А.В. Роль структуры и текстуры в реализации ресурса обратимой деформации наноструктурного сплава Ti-50.26 ат. % Ni // ФММ. 2014. том 115, № 9, с. 986–1008.
140. Razov, A.I. Application of titanium nickelide-based alloys in engineering / A.I. Razov // Phys. Met. Metallography. – 2004. – V.97. Suppl. 1. – P.S97 – S126.
141. 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, вып. 6. – С. 89 – 99.
142. 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, вып. 7. – С. 55 – 59
143. Термоупругие мартенситные превращения в тройных сплавах Ni₅₀Mn_{50-z}Ga_z / Е.С. Белослудцева, Н.Н. Куранова, Е.Б. Марченкова, А.Г. Попов, В.Г. Пушин // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42, вып. 2, – С. 37– 43.
144. 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, вып. 4 – С. 69 – 75.
145. Магнитные и структурные фазовые переходы и степень тетрагональности термоупругого мартенсита в квазибинарных сплавах Гейслера Ni_{2+x}Mn_{1-x} / В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.Н. Куранова, Е.С. Белослудцева // ФТТ. – 2015. – Т. 57. – С. 43 – 49
146. 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.

