

На правах рукописи

Марченкова Елена Борисовна

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ НА
ОСНОВЕ $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург-2019

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

**Научный
руководитель:**

Пушин Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории цветных сплавов, ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

**Официальные
оппоненты:**

Медведева Надежда Ивановна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

Гущина Наталья Викторовна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории пучковых воздействий, ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ЧелГУ»), г. Челябинск.

Защита состоится «20» декабря 2019 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии (ИФМ УрО РАН) наук по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

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

Автореферат разослан «25» октября 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Важным и все более востребованным в условиях ускоряющегося мирового экономического развития науки, техники и технологий является создание новых конструкционных и функциональных материалов различного назначения. Так, использование нагрева, электрического тока, механических воздействий, магнитных полей для обеспечения термоупругого мартенситного превращения позволяет реализовать целый ряд уникальных физических явлений, таких как память формы, гигантские сверхупругость, магнитокалорический и ряд других эффектов, которые выделяют так называемые интеллектуальные или smart-материалы, являющиеся их носителями, в особый отдельный класс практически важных функциональных материалов. Для современного развития техники необходимы такие магнитные smart-материалы, которые могут быть использованы в более широких температурных, силовых и иных практически важных условиях, а с другой стороны, их хрупкость в обычном поликристаллическом состоянии исключает реализацию данных эффектов при циклическом многократном и даже однократном применении. Поэтому все более важными, но практически не решенными остаются проблемы оптимального легирования и разработки пластифицирующих способов и технологий для поликристаллических материалов с магнитоуправляемыми эффектами памяти формы.

Целью данной работы является установление закономерностей структурно-фазовых превращений и формирования физических свойств многокомпонентных сплавов на основе системы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ в исходном поликристаллическом состоянии, а также подвергнутых быстрой закалке расплава и интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением для измельчения и модификации их зеренной структуры. Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Выяснить особенности структурно-фазовых превращений и физических свойств легированных трехкомпонентных нестехиометрических сплавов квазибинарных разрезов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25} - \text{Ni}_{75}\text{Ga}_{25}$ и NiMn-NiGa ;
2. Определить влияние четырех- и пятикомпонентного легирования на структурно-фазовые превращения и физические свойства сплавов Ni-Mn-Ga (Cu , Co);
3. Выявить влияние быстрой закалки из расплава на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$;
4. Установить влияние кручения под высоким давлением на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$.

В качестве **объектов исследования** выбраны сплавы на основе системы Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ (с добавлением железа, кобальта или меди).

Предметом исследования являются фазовые и структурные превращения, микроструктура, физические свойства сплавов.

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

1. Для сплавов квазибинарного разреза NiMn-NiGa и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}-\text{Ni}_{75}\text{Ga}_{25}$ определены полные температурно-концентрационные зависимости термоупругих мартенситных превращений. Установлены типы и параметры кристаллических решеток, а также ориентационные соотношения аустенита и мартенситных фаз 2M, 10M и 14M. Измерены температуры магнитного и мартенситных превращений в широком диапазоне химических составов.

2. Показано, что легирование сплавов Ni-Mn-Ga медью или кобальтом вместо никеля существенно снижает температуры термоупругого мартенситного превращения, тогда как, напротив, их увеличивает совместное легирование медью или кобальтом взамен никеля и кобальтом взамен галлия, более чем на 100 К превышая аналогичные температуры в других ферромагнитных сплавах Гейслера, что переводит данные сплавы в особый класс материалов с высокотемпературными магнитоуправляемыми мартенситными превращениями.

3. Обнаружено, что сверхбыстрая закалка сплавов $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ и $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ обеспечивает при реализации эффектов памяти формы значительное возрастание термодинамической прочности и пластичности образцов, что обусловлено существенным (на 2–3 порядка) измельчением их зёрновой микроструктуры. При измерениях физических свойств сплавов, быстрозакаленных из расплава (электросопротивление, термоЭДС, магнитная восприимчивость и намагниченность в сильных магнитных полях), установлено, что температурный интервал петли гистерезиса свойств и термомагнитоупругих мартенситных превращений вдвое сужается, а в магнитном поле $H=4$ МА/м смещается на 5–10 К в область более высоких температур.

4. Установлено, что радикально измельчает структуру сплавов на основе $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ до нанокристаллического и частично аморфизированного состояния мегапластическая деформация кручением под высоким давлением. При этом обнаружено, что по мере роста величины давления и степени деформации независимо от исходного состояния – аустенитного $L2_1$ или мартенситного, происходит деформационно-индуцированное атомное разупорядочение и трансформация типа структуры по схеме $B2(OЦК) \rightarrow A2(OЦК) \rightarrow A1(ГЦК)$. Отжиг обеспечивает вначале расстекловывание аморфной фазы, затем первичную нанорекристаллизацию в смесь фаз $L2_1$ и $B2$, а при температурах выше 770 К рекристаллизацию в ультрамелкозернистую структуру и одновременное восстановление дальнего атомного порядка по типу $L2_1$ сверхструктуры. Обнаружен размерный эффект подавления мартенситного превращения в сплавах с размером зёрен менее 80 нм.

5. Обнаружено, что после мегапластической деформации кручением сплавы имеют отрицательный температурный коэффициент электросопротивления и магнитоупорядоченное состояние при низких температурах. Последующий отжиг при 800–900К обеспечивает восстановление всех исследованных физических свойств, присущих исходным поликристаллическим сплавам–прототипам, и улучшает их пластичность.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установленные в работе температурно-концентрационные зависимости и структурно-морфологические закономерности термоупругих мартенситных превращений в исследуемых сплавах закладывают основы для дальнейшего теоретического исследования и практического применения таких материалов. Полученные результаты по изучению их микроструктуры и свойств дают возможность использовать данные сплавы для разработки и изготовления различных конструктивных элементов в разных областях применения. Поскольку температуры мартенситных превращений сплавов данной группы изменяются в очень широком диапазоне, им можно найти применение в самых различных сферах техники, подбирая химический состав и способ синтеза в зависимости от требуемого интервала температур и реализуемых магнито- и термоупругих обратимой деформации и памяти формы, магнитокалорического и других эффектов.

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлены температурно-концентрационные зависимости термоупругих мартенситных превращений, структурных типов, ориентационных соотношений, пакетно-двойниковой морфологии мартенситных фаз в сплавах Гейслера на основе двух квазибинарных систем $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ($x=19-25\%$) и $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ ($x=0-10\%$) от трех- пятикомпонентного легирования.

2. Обнаружены эффекты значительного возрастания термоциклической прочности и пластичности и уменьшения на 2–3 порядка размеров зерен сплавов $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ и $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава, сужение вдвое температурного интервала петли гистерезиса физических свойств и термомагнитоупругих мартенситных превращений, а также его повышение на 5–10 К в магнитном поле $H=4$ МА/м.

3. Обнаружен эффект радикального деформационно-индуцированного измельчения структуры сплавов на основе $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ до нанокристаллического и частично аморфизированного состояния кручением под высоким давлением. При этом, впервые показано, что по мере роста величины давления и степени деформации независимо от исходного состояния (аустенитного или мартенситного) происходят атомное разупорядочение и трансформация типа структуры по схеме $B2(ОЦК) \rightarrow A2(ОЦК) \rightarrow A1(ГЦК)$. Установлен размерный эффект подавления термоупругого мартенситного превращения в легированных сплавах на основе Ni-Mn-Ga с размером зерен менее 80 нм.

4. Установлено наличие стадийности структурных изменений при последующем после кручения сдвигом под давлением отжиге: при пониженных температурах ($\leq 570K$) расстекловывание аморфной фазы; при $570K \leq T \leq 770K$ первичная нанорекристаллизация в смесь фаз L_{21} и B_2 ; а при температурах выше 770K рекристаллизация с образованием ультрамелкозернистой структуры при одновременном восстановлении дальнего атомного порядка сверхструктуры по типу L_{21} .

5. В исследованных сплавах, подвергнутых мегапластической деформации кручением, обнаружен отрицательный температурный коэффициент электросопротивления при сохранении магнитоупорядоченного состояния. Последующий отжиг при 800–900 К приводит к восстановлению нормальной зависимости электросопротивления, присущей сплавам-прототипам.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обусловлена использованием аттестованных образцов, проведением измерений на сертифицированном оборудовании 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; применением современных методов изучения структуры и фазового состава, включая растровую и просвечивающую аналитическую электронную микроскопию высокого разрешения, рентгеноструктурный фазовый анализ, резистометрические, дилатометрические и магнитометрические исследования.

Личный вклад автора. Диссертационная работа автора выполнялась под руководством и при непосредственном участии научного руководителя доктора физ.-мат. наук, профессора В.Г. Пушина. Лично автором были подготовлены образцы и выполнены исследования методами рентгеноструктурного фазового анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, а также обработка и обсуждение результатов, в том числе при оформлении публикаций в печать. Дилатометрический анализ проводился совместно с к.ф.-м.н., снс В.А. Казанцевым в лаборатории нейтронных исследований ИФМ УрО РАН. Изучение температурных зависимостей электросопротивления сплавов выполнялись автором совместно с д. ф.-м. н., гнс Н.И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и намагниченности исследовались автором совместно с к.ф.-м.н., внс А.В. Королевым в отделе магнитных измерений в ЦКП ИФМ УрО РАН и с к.ф.-м.н., внс А.Г. Поповым в лаборатории ферромагнитных сплавов ИФМ УрО РАН.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 9 статей в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, глава в монографии, а также тезисы 21 доклада на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: 45-я международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Белгород, 2006); XX-я международная юбилейная школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники» НМММ-20 (Москва, 2006); X Международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА-10 (Сочи, 2007); I Международная конференция «Наноструктурные материалы–2008: Беларусь-Украина-Россия» НАНО-2008 (Минск, 2008); 25 International Conference on Low Temperature Physics LT25 (Amsterdam, 2008); III Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009 (Екатеринбург, 2009); XXI Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» НМММ-XXI, (Москва, 2009); 4-я Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2011 (Москва, 2011); 51-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 2011); Вторые Московские чтения по проблемам прочности (Москва, 2011); Бернштейновские чтения по термомеханической обработке материалов (Москва, 2011); XX Петербургские чтения по проблемам прочности (С.-Петербург, 2012); XXXVI Международная конференция «Совещание по физике низких температур» (С.-Петербург, 2012); VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2012); V Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2013 (Москва, 2013); Международный симпозиум «Физика кристаллов-2013» (Москва, 2013); 8-я Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» ФППК-2014 (Черноголовка, 2014); XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2015); VI Euro-Asian Symp. «Trends in Magnetism» EASTMAG-2016 (Красноярск, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Вторая Международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Санкт-Петербург, 2016).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ УрО РАН по теме

«Структура», следующих программ и грантов: Госконтракта №02.513.11.3053, проектов Президиума РАН №09-П-2-1036, №12-П-2-1060, проектов УрО РАН №11-2-14-ДМУ, №12-2-007-ДМУ, №15-17-2-12, №18-10-2-39, проектов РФФИ №06-02-16695, №07-02-97606, №07-03-96062, №08-02-00844, № 11-02-00021, №14-02-00379, 15-02-06686, 15-02-01782, проекта РНФ 15-12-10014.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Изложенные в диссертации результаты соответствуют пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», пункту 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы» 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.

Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным п.14 Положения о присуждении ученых степеней. Текст диссертации представляет собой научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и (или) источник заимствования, не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шесть глав, заключения, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 175 страниц, включая 13 формул, 28 таблиц и 128 рисунков. Список литературы включает 162 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе проанализированы известные в литературе данные о термоупругом мартенситном превращении (ТМП). Рассмотрены основные закономерности влияния легирования на ТМП, структуру и физические свойства низкотемпературных мартенситных фаз. Изложены современные представления о явлениях, происходящих в сплавах в предмартенситном состоянии. Отмечается, что в настоящее время нет достаточного количества экспериментальных данных о влиянии легирования на температуру и особенности ТМП в сплавах Гейслера на основе системы легирования Ni–Mn–Ga и ряда других, не установлены полные зависимости ТМП трех- и многокомпонентных сплавов, исследуемых в данной работе, от их химического состава, температуры и других внешних воздействий. В заключении главы поставлена цель и определены задачи диссертационной работы.

Во второй главе обоснован выбор материалов и методов исследования сплавов с ТМП. Были выбраны, изготовлены и аттестованы 30 сплавов следующих химических составов: тройные квазибинарные сплавы: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Ga}_{25-x}$ ($x=0-25$), $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ ($x=0-10$); четырехкомпонентные сплавы, легированные железом $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$, кобальтом $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ ($x=0-10$), медью $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ ($x=0-2\%$); пятикомпонентные сплавы, легированные медью и кобальтом $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5-x}\text{Ga}_{21.5}$

($x=0-4$), $Ni_{49}Cu_1Co_xMn_{30-x}Ga_{20}$ ($x=0-5$), $Ni_{48}Co_xMn_{26.5}Ga_{25.5-x}$ ($x=0-5$).

Сплавы, синтезированные в отделе прецизионных сплавов ИФМ УрО РАН, выплавляли из высокочистых компонентов в вакуумной электродуговой печи с нерасходуемым электродом на медном поддоне в атмосфере чистого гелия или аргона и затем гомогенизировали при отжиге в интервале температур 1073—1173К. Слитки разрезали на электроискровом станке. Далее образцы готовили путем шлифования, электрополирования и травления в зависимости от задач эксперимента. Быстрозакаленные из расплава (БЗР) сплавы Ni_2MnGa изготавливали методом спиннингования струи расплава на быстровращающийся медный барабан в инертной атмосфере. Образцы для мегапластической деформации (МПД) в форме дисков подвергали кручению под высоким давлением (КВД) в бойках (наковальнях Бриджмена) в специальной установке на гидравлическом прессе с усилием 0.4 МН в Институте перспективных материалов УГАТУ, г. Уфа.

Исследования структуры и фазового состава образцов выполняли с помощью рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) $\theta/2\theta$ на дифрактометрах в излучении $CuK\alpha$, монохроматизированном графитовым монокристаллом. Электронно-микроскопические исследования проводили на оборудовании отдела электронной микроскопии ИФМ УрО РАН на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ): JEM-200 CX при ускоряющем напряжении 200 кВ и Теснаи: G²30 при 300 кВ, в том числе *in situ* в интервале температур 100–300 К, и растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta 200, оснащенной системой PEGASUS, обеспечивающей изучение в различных режимах, в том числе и фрактографии, а также химический элементный микроанализ.

Измеряли кинетические и магнитные свойства, относительное удлинение и коэффициент теплового расширения, используя dilatометр типа DL-1500 RHP.

Третья глава посвящена изучению в тройных сплавах квазибинарных разрезов $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ (NiMn-NiGa) и $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ ($Ni_2MnGa-Ni_3Ga$) влияния отклонения их химического состава от стехиометрии на температуры ТМП, температуру Кюри (T_c), фазовый состав, микроструктуру, структурные типы аустенита и образующегося мартенсита, а также физические свойства.

Температуры T_c и ТМП, начала (M_s , A_s) и конца (M_f , A_f) прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) сплавов по данным измерений магнитной восприимчивости $\chi(T)$ определяли в термоцикле «нагрев-охлаждение-нагрев» (таблицы 1 – 4). На рисунке 1 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости χ сплавов указанной системы. Резкое увеличение $\chi(T)$ при охлаждении в интервале 370–390 К обусловлено ферромагнитным превращением в аустенитных сплавах и определяет T_c . Рисунок 1 также наглядно демонстрирует изменение положения критических температур и ширину температурного интервала петли гистерезиса ТМП в зависимости от концентрации галлия в исследуемых квазибинарных ферромагнитных сплавах системы NiMn - NiGa.

Таблица 1– T_c и критические температуры ТМП (M_s , M_f , A_s , A_f) сплавов $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$

Состав	T_c , К	M_s , К	M_f , К	A_s , К	A_f , К
$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$	377	200	185	216	234
$Ni_{50}Mn_{26}Ga_{24}$	375	223	216	224	229
$Ni_{50}Mn_{27}Ga_{23}$	373	278	273	278	283
$Ni_{50}Mn_{27.5}Ga_{22.5}$	372	288	284	290	294

Ni ₅₀ Mn ₂₈ Ga ₂₂	379	294	290	296	301
Ni ₅₀ Mn _{28.5} Ga _{21.5}	375	312	306	323	330
Ni ₅₀ Mn ₂₉ Ga ₂₁	374	328	322	335	343
Ni ₅₀ Mn ₃₀ Ga ₂₀ *	376	376	368	381	390
	381	362	356	370	374
Ni ₅₀ Mn ₃₁ Ga ₁₉ *	370	380	368	376	390
	376	368	363	363	370

*В этих сплавах сосуществуют два ТМП со сложной петлей гистерезиса, начинающимся в парамагнитном аустените (см. рисунок 1 б, в).

Таблица 2 – Межкритические интервалы температур ТМП, включая ΔТ.

Состав	M _s -M _f	A _s -M _f	A _s -M _s	A _f -M _s	A _f -A _s	A _f -M _f	ΔТ
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₅	15	31	16	34	18	49	32
Ni ₅₀ Mn ₂₆ Ga ₂₄	6	7	1	6	5	13	7
Ni ₅₀ Mn ₂₇ Ga ₂₃	4	5	0	5	4	9	5
Ni ₅₀ Mn _{27.5} Ga _{22.5}	4	6	2	6	5	10	6
Ni ₅₀ Mn ₂₈ Ga ₂₂	4	7	2	7	4	11	7
Ni ₅₀ Mn _{28.5} Ga _{21.5}	5	17	12	19	7	24	18
Ni ₅₀ Mn ₂₉ Ga ₂₁	6	13	7	15	8	21	14
Ni ₅₀ Mn ₃₀ Ga ₂₀	8	13	5	14	9	22	14
	6	14	8	12	4	18	13
Ni ₅₀ Mn ₃₁ Ga ₁₉	12	8	-4	10	14	22	9
	5	0	-5	2	7	7	1

Таблица 3 – T_c и температуры ТМП (M_s, M_f, A_s, A_f) сплавов Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga₂₅.

Состав	T _c , К	M _s , К	M _f , К	A _s , К	A _f , К
Ni ₅₃ Mn ₂₂ Ga ₂₅	340	295	280	286	303
Ni ₅₄ Mn ₂₁ Ga ₂₅	330	313	309	310	314
Ni _{54.75} Mn _{20.25} Ga ₂₅	320	325	320	323	330
Ni _{55.25} Mn _{19.75} Ga ₂₅	348	348	346	350	352
Ni _{55.75} Mn _{19.25} Ga ₂₅	364	368	363	364	370
Ni _{56.75} Mn _{18.25} Ga ₂₅	374	368	364	365	374
Ni _{57.5} Mn _{17.5} Ga ₂₅	355	535	526	528	540
Ni _{58.25} Mn _{16.75} Ga ₂₅	330	602	596	598	610
Ni ₅₉ Mn ₁₆ Ga ₂₅	315	623	610	625	635
Ni _{59.75} Mn _{15.25} Ga ₂₅	292	629	615	630	640

Таблица 4 – Межкритические интервалы температур ТМП, включая ΔТ.

Состав	M _s -M _f , К	A _s -M _f , К	A _f -M _s , К	A _f -A _s , К	A _f -M _f , К	ΔТ, К
Ni ₅₃ Mn ₂₂ Ga ₂₅	15	6	8	17	23	7
Ni ₅₄ Mn ₂₁ Ga ₂₅	4	1	1	4	5	1
Ni _{54.75} Mn _{20.25} Ga ₂₅	5	3	5	7	10	4
Ni _{55.25} Mn _{19.75} Ga ₂₅	2	4	4	2	6	4
Ni _{55.75} Mn _{19.25} Ga ₂₅	5	1	2	6	7	2

Ni _{56.75} Mn _{18.25} Ga ₂₅	4	1	6	9	10	4
Ni _{57.5} Mn _{17.5} Ga ₂₅	9	2	5	12	14	4
Ni _{58.25} Mn _{16.75} Ga ₂₅	6	2	8	12	14	5
Ni ₅₉ Mn ₁₆ Ga ₂₅	13	15	12	10	25	14
Ni _{59.75} Mn _{15.25} Ga ₂₅	14	15	11	10	25	13

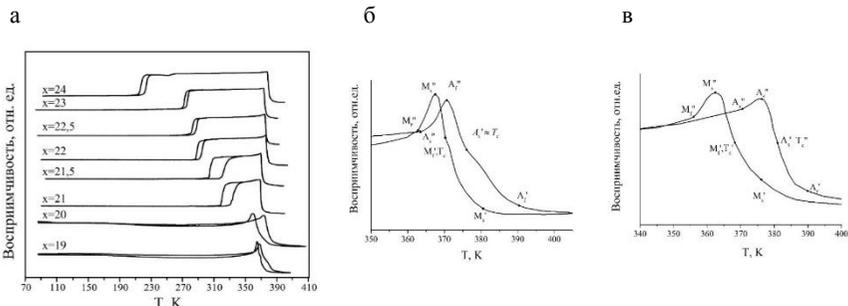


Рисунок 1—Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ ряда сплавов Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x в зависимости от химического состава и температуры (а), $x=19$ (б), $x=20$ (в).

Узкий температурный гистерезис ΔT явно свидетельствует о термоупругом механизме ТМП (таблица 2, 4).

По данным РСФА для сплавов системы Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x был определен фазовый состав и структурные типы аустенита и мартенсита, которые в зависимости от легирования изменялись. В частности, сплавы с концентрацией галлия 21.5 и 20 ат. % имели структуру 10М- мартенсита с параметрами решетки: $x=21.5$ ат. % – $a=0.422$ нм, $b=0.558$ нм, $c=2.098$ нм (структурный тип Pnm) и $x=20$ ат. % – $a=0.423$ нм, $b=0.5575$ нм, $c=2.1015$ нм, $\beta=90.4^\circ$ (P2/m), а с концентрацией 19 ат. % – 14М-мартенсита с параметрами $a=0.428$ нм, $b=0.549$ нм, $c=2.966$ нм, $\beta=94.4^\circ$ (P2/m), соответственно.

Сплавы системы Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga₂₅ с концентрацией Mn <21 ат. % имели структуру немодулированного тетрагонального мартенсита 2М-ОЦТ с пространственной группой I4/mmm (таблица 5). В сплавах с концентрацией Mn 21 и 22 ат. % выявились также сверхструктурные рефлексы длиннопериодного мартенсита. Рентгенограммы ряда сплавов (при содержании Mn более 18.25%), полученные при отрицательных температурах, допускали также, как и для стехиометрического соединения Ni₂MnGa, индентификацию типа структуры в рамках длиннопериодного 14М-мартенсита и немодулированного 2М-мартенсита. Уменьшение температуры ТМП со снижением концентрации Ni приводит к некоторому ослаблению степени тетрагональности, а следовательно, к уменьшению дисторсии решетки ($c/a-1$) (см. таблицу 5).

Таблица 5 – Параметры решетки L2₁-аустенита, 2М и 14М-мартенсита и их степень тетрагональности в сплавах системы Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga₂₅.

Состав	L2 ₁	Мартенсит				c/a; 7b/c√2
	a, нм	a, нм	b, нм	c, нм	β, °	
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₅	0.5796	0.555	0.555	0.670	90	1.21
Ni ₅₃ Mn ₂₂ Ga ₂₅	0.5796	0.4142	0.556	2.953	90	0.93

Ni ₅₄ Mn ₂₁ Ga ₂₅	0.5796	0.4232	0.550	2.937	93.3	0.93
Ni _{54.75} Mn _{20.25} Ga ₂₅	0.5796	0.549	0.549	0.648	90	1.18
Ni _{55.25} Mn _{19.75} Ga ₂₅	0.5796	0.548	0.548	0.653	90	1.19
Ni _{56.75} Mn _{18.25} Ga ₂₅	0.5796	0.546	0.546	0.653	90	1.20
Ni _{57.5} Mn _{17.5} Ga ₂₅	0.5796	0.5417	0.5417	0.660	90	1.22
Ni _{58.25} Mn _{16.75} Ga ₂₅	0.5796	0.543	0.543	0.663	90	1.22
Ni ₅₉ Mn ₁₆ Ga ₂₅	0.5796	0.543	0.543	0.663	90	1.22
Ni _{59.75} Mn _{15.25} Ga ₂₅	0.5796	0.543	0.543	0.663	90	1.22

Типичные РЭМ изображения образцов всех литых сплавов после гомогенизации с поликристаллической зёрненной микроструктурой при достаточно большом разбросе размеров зерен (50–500 мкм) приведены на рисунке 2.

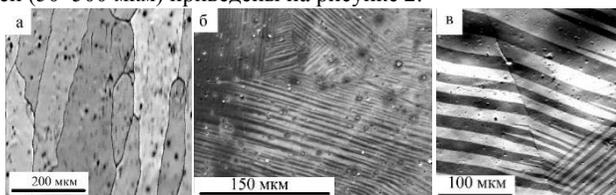


Рисунок 2 – РЭМ изображения микроструктуры литых сплавов (а) – в аустенитном и (б, в) – мартенситном мультипакетном состоянии; (в) – Лоренцевская микроскопия магнитных доменов.

При РЭМ и ПЭМ исследованиях было установлено, что структура мартенсита представлена мультипакетной иерархией пластинчатых двойникованных кристаллов (рисунки 2–4). Экстрарефлексы, расположенные на электронограммах эквидистантно на расстоянии 1/7 или 1/5 между основными отражениями, свидетельствуют о многослойности их кристаллической решетки. Совместный следовой анализ изображений и дифракций электронов позволил определить, что кристаллы пакетного мартенсита состоят из вторичных пластин–пакетов, в свою очередь содержащих тонкие попарно-двойникованные кристаллы с плоскими границами габитусов, близкими $\{110\}L_{21}$, свидетельствуя, во-первых, о действии в каждом двойнике одной из 24 эквивалентных систем «мягкого» сдвига $\{011\}\langle 01\bar{1}\rangle$, а во-вторых, об их взаимно ортогональной ориентации в соседних кристаллах. В двухфазном состоянии, кроме того, в остаточном L_{21} -аустените наблюдался твидовый предмартенситный контраст (см. рисунок 4). На рисунке 5 приведены типичные микроструктуры и микроэлектронограммы с диффузным рассеянием, полученные методом ПЭМ в исходном предмартенситном состоянии аустенита сплавов.

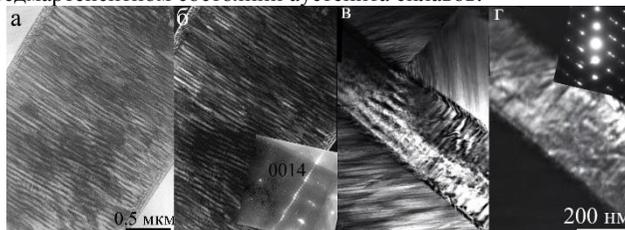


Рисунок 3 – ПЭМ изображения и соответствующие микроэлектронограммы пакетного 10M и 14M-мартенсита при комнатной температуре Ni₅₀Mn₃₁Ga₁₉ (а, б) 10M-мартенсита Ni₅₀Mn_{28.5}Ga_{21.5} (д, е).

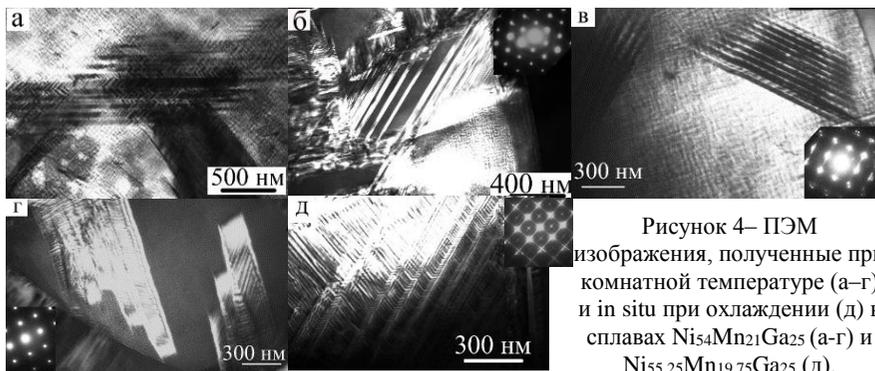
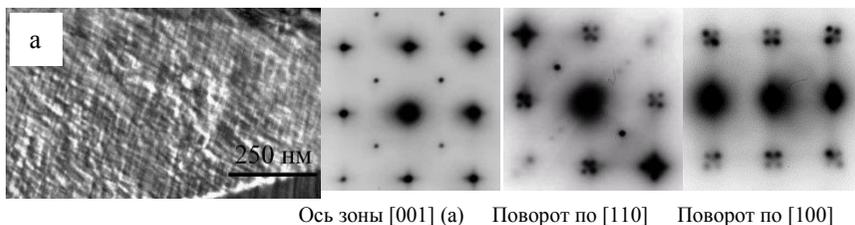


Рисунок 4– ПЭМ изображения, полученные при комнатной температуре (а-г) и in situ при охлаждении (д) в сплавах $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ (а-г) и $Ni_{55.25}Mn_{19.75}Ga_{25}$ (д).



Ось зоны [001] (а) Поворот по [110] Поворот по [100]

Рисунок 5 – ПЭМ изображение твдиового предмартенситного контраста сплава $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ в L2₁- аустенитном состоянии и соответствующие ему микроэлектронграммы при нагреве in situ и наклоне в колонне микроскопа.

Исходя из результатов всех выполненных экспериментов и с учетом известных литературных данных [1–6], нами была построена уточненная сводная фазовая диаграмма магнитных и мартенситных переходов в исследованных сплавах $Ni_{75-x}Mn_xGa_{25}$ ($15.25 \leq x \leq 25$) и $Ni_{50}Mn_xGa_{50-x}$ ($25 \leq x \leq 31$) (рисунок 6). Показано, что в зависимости от химического состава по никелю, марганцу, галлию и средней электронной концентрации в сплавах Гейслера имеет место температурно-концентрационный фазовый переход от сплавов с длиннопериодной мартенситной структурой (10M, 14M) к сплавам с немодулированной тетрагональной (2M) структурой (в сплавах системы $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ при $e/a \geq 7.7$, $Ni \geq 57$ ат. %, $Mn < 18$ ат. %). Сплавы системы $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ с промежуточными концентрациями (при $e/a = 7.5 - 7.7$, $Ni < 57$ ат. %, $Mn > 18$ ат. %) в мартенситном состоянии характеризуются наличием обоих типов мартенсита, модулированного 10M (14M) и немодулированного тетрагонального 2M с преобладанием первого типа. В этом случае температуры начала прямого и конца обратного ТМП близки и практически совпадают с T_C (при $e/a \sim 7.6 - 7.7$) или ее ниже (при $e/a = 7.5 - 7.6$). Для сплавов системы $Ni_{50}Mn_xGa_{50-x}$ промежуточная область концентраций, в которой мартенситы 10M, 14M и 2M последовательно образуются, составляет ($e/a = 7.5 - 7.75$, $Mn = 25 - 31$ ат. %). При этом близки температуры ТМП и T_C при $e/a \sim 7.7 - 7.75$.

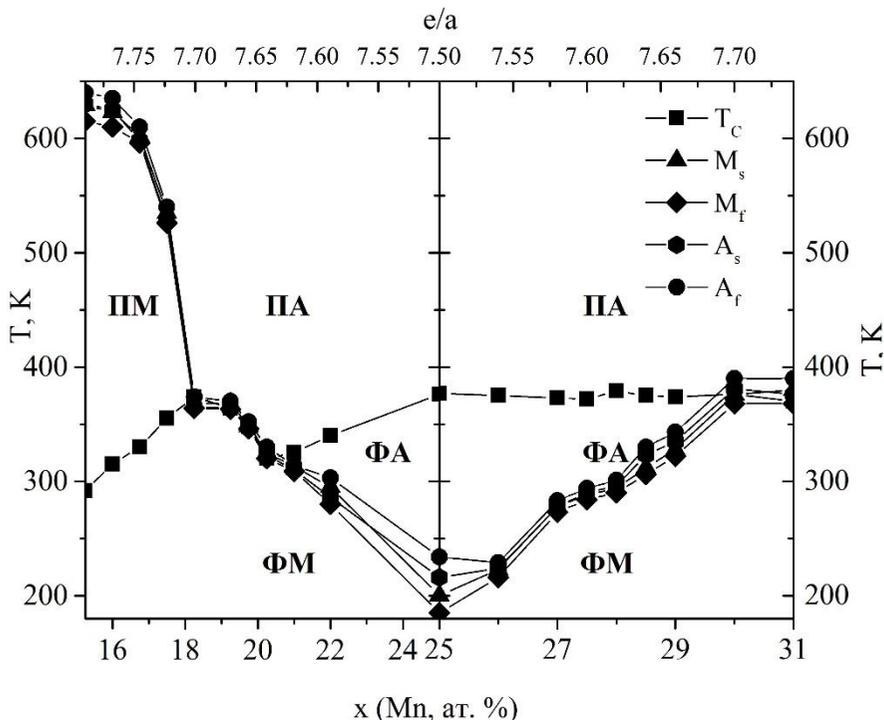


Рисунок 6 – Сводная диаграмма магнитных и мартенситных переходов сплавов систем $Ni_{75-x}Mn_xGa_{25}$ (слева) и $Ni_{50}Mn_xGa_{50-x}$ (справа). Обозначены фазовые поля парамагнитных (П) и ферромагнитных (Ф) состояний аустенита (А) и мартенсита (М) и концентрационная зависимость степени тетрагональности ^{1,2,3,4,5,6}.

В четвертой главе описано влияние легирования медью и кобальтом или обоими элементами на фазовый состав, ТМП и физические свойства сплавов на основе системы $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$. По данным РСФА были определены тип структуры и параметры решеток фаз сплавов. Сплав, легированный медью – $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$, при $x=2$ ат. % имеет параметры L21 - решетки $a=0.5847$ нм; при $x=1$ ат. % параметры L21 -решетки $a=0.5846$ нм, а для 2М-мартенсита $a=0.5923$ нм, $c=0.5528$ нм; при $x=0$ ат. % параметры 10М –мартенсита $a=0.4219$ нм, $b=0.579$ нм, $c=20.995$ нм, $\beta=90.3^\circ$ при комнатной

¹ Phase transitions in $Ni_{2-x}Mn_{1-x}Ga$ with a high Ni excess /V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov, R. Kainuma; V.V. Koledov, M. Ohtsuka, V.G.Shavrov, T. Takagi, S.V. Taskaev, A.N. Vasiliev //Phys. Rev. B.– 2005. – V.72. –P.224408–1–10.

² Phase diagram and electronic structure of $Ni_{2-x}Mn_{1-x}Ga$ / S. Banik, A. Chakrabarti, U. Kumar, P. K. Mukhopadhyay, A. M. Awasthi, R. Ranjan, J. Schneider, B. L. Ahuja and S. R. Barman // Phys. Rev. B. – 2006. –V. 74. – P.085110–1–7.

³ Martensitic transformations and magnetic-field-induced strains in $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ alloys / A. G. Popov, E.V. Belozеров, V. V. Sagaradze , N. L. Pecherkina, I. G. Kabanova, V. S. Gaviko, V. I.Khrabrov // PMM. – 2006. –V.102. –N.2. –P. 140-148.

⁴ Magnetic properties and phase diagram of $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ferromagnetic shape memory alloysn /X. Xu, M. Nagasako, W. Ito, R.Y. Umetsu, T. Kanomata, R. Kainuma // Acta materialia. – 2013. – Vol. 61. – P. 6712 – 6723.

⁵ 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.

⁶ Identification of novel compositions of ferromagnetic shape-memory alloys using composition spreads / I.Takeuchi, O.O. Famodu, J.C Read, M.A Aronova, K.S Chang, C. Craciunescu, S.E. Lofland, M. Wuttig, F.C. Wellstood, L. Knauss, A. Orozco // Nat Mater. 2003. – V. 2.– N. 3.– P.180-184.

температуре. Для сплавов, легированных кобальтом – $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$, характеристики решетки аустенита и мартенсита приведены в таблице 6.

Четырех- и пятикомпонентные сплавы исследованных в работе систем объединяют аналогичные особенности фазового состава и микроструктуры. По данным РЭМ и ПЭМ исследований в пределах зерна мартенсит имеет пакетную морфологию пластинчатых попарно двойниково-ориентированных первичных кристаллов с габитусом, близким $\{110\} L_{21}$ -аустенита.

Таблица 6 – Параметры решеток аустенита L_{21} и немодулированного мартенсита и величина $\Delta V/V$ удельных объемов при ТМП.

	L_{21}	2M-мартенсит		$\Delta V/V, \%$
	а, нм	а, нм	с, нм	
$Ni_{49}Co_1Mn_{28.5}Ga_{21.5}$	0.5839	0.5948	0.5598	-0.57
$Ni_{48}Co_2Mn_{28.5}Ga_{21.5}$	0.5840	0.5948	0.5587	-0.76
$Ni_{47}Co_3Mn_{28.5}Ga_{21.5}$	0.5840	0.5948	0.558	-0.76

Их внутренняя субструктура характеризуется наличием тонких вторичных микродвойников по той же системе сдвига $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle L_{21}$ -аустенита (рисунок 7). Наличие длиннопериодной структуры мартенсита характеризует наблюдение на микроэлектронogramмах сателлитов на $1/5$ или $1/7$ от расстояния между основными структурными рефлексами. Также в этих сплавах типичной особенностью является появление твидового контраста и диффузного рассеяния в предмартенситном состоянии. Установлены ориентационные соотношения L_{21} и мартенситных фаз: $\{011\} L_{21} // (001) 10M // (001) 14M // (111) 2M$; $\langle 0\bar{1}1 \rangle L_{21} // [100] 10M // [100] 14M // [2\bar{1}\bar{1}] 2M$.

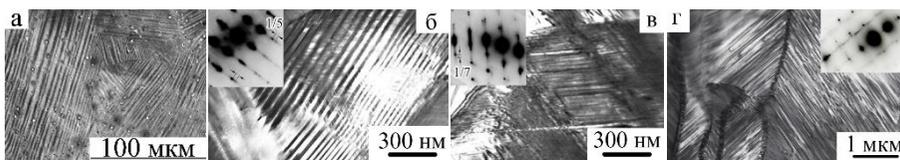


Рисунок 7 – ПЭМ изображения нанодвойников пакетного 10M (б) и 14M (в, г) - мартенсита в сплаве с 1 ат. % Co (а-в) и с 2 ат. % Co (г).

Для всех сплавов, изученных в данной главе, были выполнены измерения магнитных и кинетических свойств, на основе которых были определены температуры ТМП и T_c (рисунок 8–10, таблицы 7–9). Было обнаружено, что легирование сплавов Ni-Mn-Ga медью или кобальтом вместо никеля существенно снижает температуры ТМП, тогда как, их увеличивает совместное легирование медью или кобальтом взамен никеля и кобальтом взамен галлия, более чем на 100 К повышая аналогичные температуры в других ферромагнитных сплавах Гейслера, что переводит данные сплавы в особый класс материалов с высокотемпературными магнитоуправляемыми ТМП.

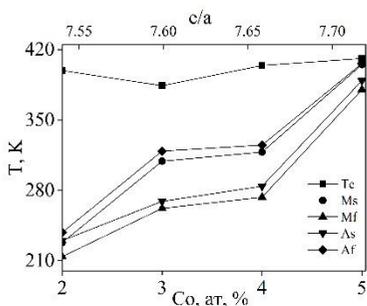


Рисунок 8–Диаграммы ТМП сплавов $Ni_{48}Co_xMn_{26.5}Ga_{25.5-x}$

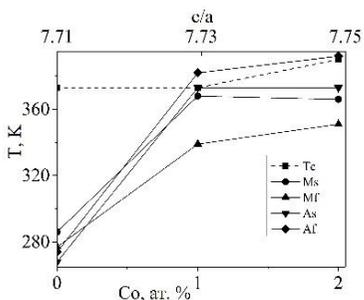


Рисунок 9–Диаграммы ТМП сплавов $Ni_{49}Cu_1Co_xMn_{30-x}Ga_{20}$

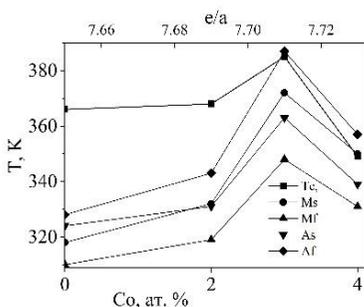


Рисунок 10–Диаграммы ТМП сплавов $Ni_{49}Cu_1Co_xMn_{28.5-x}Ga_{21.5}$

Таблица 7 – Температуры T_c и ТМП (M_s , M_f , A_s , A_f) сплавов $Ni_{48}Co_xMn_{26.5}Ga_{25.5-x}$

Co, ат. %	T_c , К	M_s , К	M_f , К	A_s , К	A_f , К
2	399	228	214	230	238
3	384	309	262	269	319
4	404	318	273	284	325
5	411	405	380	389	406

Таблица 8 – Температуры T_c и ТМП (M_s , M_f , A_s , A_f) сплавов $Ni_{49}Cu_1Co_xMn_{30-x}Ga_{20}$

Co, ат. %	T_c , К	M_s , К	M_f , К	A_s , К	A_f , К
0	373	286	277	268	274
1	373	368	339	373	382
2	390	366	351	373	392
3	323	-	-	-	-

Таблица 9 – Температуры T_c и ТМП (M_s , M_f , A_s , A_f) сплавов $Ni_{49}Cu_1Co_xMn_{28.5-x}Ga_{21.5}$

Co, ат. %	T_c	M_s	M_f	A_s	A_f
0	366	318	310	324	328
2	368	332	319	331	343
3	385	372	348	363	387
4	349	350	331	339	357

В пятой главе рассмотрено влияние быстрой закалки из расплава на структуру и свойства сплавов на основе $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$. Для изучения влияния БЗР были выбраны сплавы $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ и $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$. Результаты измерений магнитной восприимчивости χ , намагниченности M , а также удельного электросопротивления ρ без поля или в магнитном поле приведены на рисунках 11, 12. В БЗР- сплаве величина $M(H)$ при $H=4$ МА/м уменьшилась практически в полтора раза. В области низких

температур низкополевая χ ($H < 80$ кА/м) снизилась примерно в три раза. Вследствие химической гомогенизации, некоторого атомного разупорядочения и измельчения зеренной структуры БЗР-сплавов поведение их магнитных характеристик существенно отличалось также в окрестности температур магнитного и структурного превращений. Из сравнения рисунков 11 следует, что в БЗР-сплаве радикально изменился вид гистерезиса между кривыми $\chi(T)$, измеренными при охлаждении и нагреве образцов. При этом температурный интервал, в котором наблюдается гистерезис $\chi(T)$, уменьшился, температуры ТМП M_s , A_s , A_f несколько снизились, тогда как температура M_f , напротив, возросла. В результате измерений физических свойств сплавов были определены температуры ТМП (таблица 10). По данным РСФА были рассчитаны параметры решеток фаз $L2_1$, $2M$ ($L1_0$) и $14M$ (таблица 11).

Сравнение температурных зависимостей $\rho(T)$, измеренных в нулевом магнитном поле и при $H = 4$ МА/м, убедительно демонстрирует, что под действием приложенного магнитного поля температуры ТМП возрастают: M_s , M_f на 4 К, а A_s , A_f на 8–10 К.

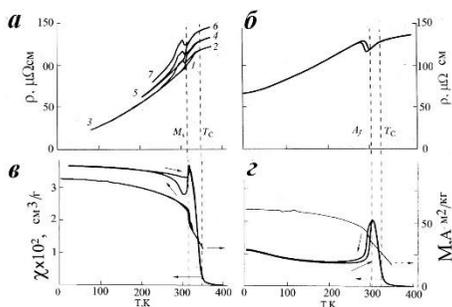


Рисунок 11 – Температурные зависимости $\rho(T)$, $\chi(T)$ (стрелки указывают шкалу) и $M(H)$ исходного литого (а, в) и БЗР (б, г) -сплава; M измеряли при $H = 4$ МА/м, а $\chi(T)$ при $H = 80$ кА/м для сплава $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$.

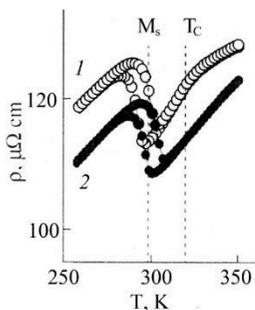


Рисунок 12 – $\rho(T)$ БЗР-сплава $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ при $H=0$ (кривая 1) и $H=4$ МА/м (кривая 2) в зависимости от температуры.

Таблица 10 – T_c и температуры ТМП (M_s , M_f , A_s , A_f) литого и БЗР-сплава $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ в зависимости от величины магнитного поля H .

H , МА/м	M_s , К	M_f , К	A_s , К	A_f , К	T_c , К
Литой, $H = 0$	315	280	315	335	356
БЗР, $H = 0$	294	286	290	300	329
БЗР, $H = 4$	298	290	298	308	>350

Таблица 11 – Параметры решетки аустенита L2₁, 2М и 14М-мартенсита и их $\Delta V/V$ в сплаве Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅.

Состав и тип мартенсита	L2 ₁	Мартенсит				$\Delta V/V$, %
	a, нм	a, нм	b, нм	c, нм	β°	
Ni ₅₄ Mn ₂₁ Ga ₂₅ литой/2М	0.581	0.550	0.550	0.648	90	-0.56
Ni ₅₄ Mn ₂₁ Ga ₂₅ БЗР/14М	0.581	0.421	0.553	2.935	92.7	-0.48

Обнаружено по результатам РЭМ и ПЭМ, что БЗР-сплавы Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅ и Ni₅₄Fe₁Mn₂₀Ga₂₅ отличается существенное (на 2–3 порядка) измельчение зёрновой микроstructures. В БЗР-сплавах в полной мере реализуются предмартенситные явления, магнитный фазовый переход и высокообратимые двухступенчатые ТМП 10М \leftrightarrow 14М в достаточно узком интервале температур (рисунки 13, 14).

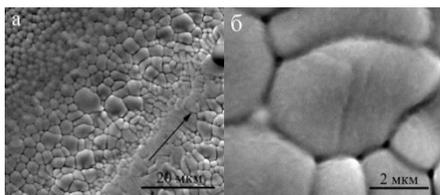


Рисунок 13 – РЭМ изображения БЗР-сплава Ni₅₄Fe₁Mn₂₀Ga₂₅ в L2₁ состоянии. Стрелкой показано направление вдоль ленты.

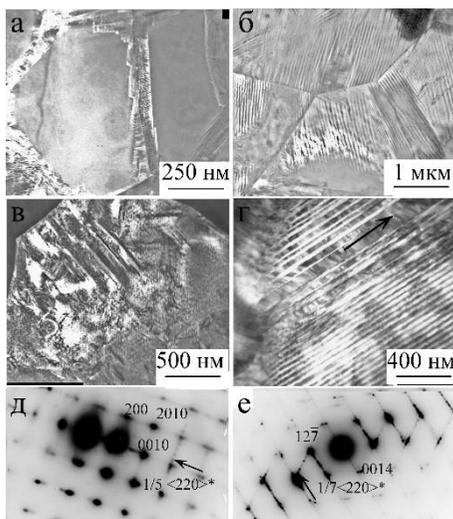


Рисунок 14 – ПЭМ изображения и соответствующие электронограммы БЗР-сплава Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅ при комнатной температуре (а, в, д) и при 170К (б, г, е).

В БЗР-сплавах Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅ и Ni₅₄Fe₁Mn₂₀Ga₂₅ был обнаружен ЭПФ. Ленточные образцы мартенситного БЗР-сплава толщиной $t=40$ мкм и длиной 10–15 мм деформировали на цилиндрических оправках диаметром $D = 2$ мм изгибом на 180° (на величину изгиба $\gamma = 100\% t / D = 2\%$), а затем проводили нагрев для реализации ЭПФ (см. фотографии на рисунке 15). Даже 3000 таких циклов "деформация–нагрев–охлаждение" не привели к разрушению образцов, а степень восстановления их С-образной формы была полной. Еще большей термомеханической циклоустойкостью обладали образцы лент БЗР сплава после отжига при 1073 К. Подобные эксперименты

на образцах исходного литого сплава выполнить не удалось из-за их хрупкого разрушения уже при изгибе на $0.5\text{--}1.0^\circ$, происходящего как и в случае термоциклирования температуры.

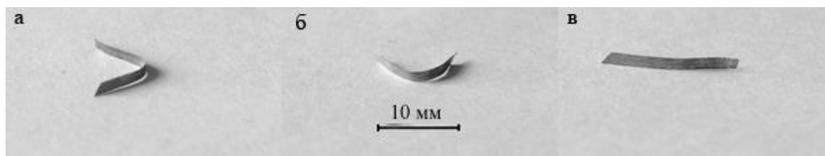


Рисунок 15 – Фотографии БЗР-ленты при термомеханических испытаниях на ЭПФ: изгиб в С-образную форму в состоянии мартенсита (а), частичное самопроизвольное распрямление при нагреве в межкритическом интервале температур (б), выпрямление при нагреве в L₂₁-аустенит после завершения ТМП (в).

В шестой главе было изучено влияние мегапластической деформации (МПД) на структуру и свойства сплавов на основе Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₅. Для исследования в качестве мощного лабораторного способа деформации сдвигом было выбрано КВД на 3–5 ГПа дисков Ø10мм исходной толщиной 0.5 мм в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре. Данный способ позволил обеспечить МПД таких хрупких материалов, какими являются изучаемые сплавы Гейслера. После КВД $n=5$, $P=5$ ГПа, конечная толщина образцов составила 0.27 мм (при истинной деформации $\epsilon=7$). Изучали влияние КВД на ферромагнитных сплавах Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅, Ni₅₄Fe₁Mn₂₀Ga₂₅, Ni₅₀Mn_{28.5}Ga_{21.5}, Ni₄₈Co₂Mn_{28.5}Ga_{21.5}, Ni₄₈Cu₂Mn_{28.5}Ga_{21.5}. Обнаружено, что во всех изученных сплавах при КВД происходят практически одинаковые механоиндуцированные процессы атомного разупорядочения, наноструктуризации и аморфизации. По мере роста величины давления (до 5 ГПа) и степени деформации (до 5 оборотов, $\epsilon=7$) в сплавах с исходным аустенитным или мартенситным состояниями обнаружена ступенчатая трансформация структуры по схеме B2(ОЦК)→A2(ОЦК)→A1(ГЦК), (рисунки 16–18). Можно полагать, что аморфная составляющая присутствует на размытых извилистых межкристаллитных интерфейсах между ГЦК–нанокристаллами, визуализируемыми на изображениях прямого атомного разрешения сплава, полученных методом ПЭМ (рисунок 18).

Отжиг при пониженных температуре 573К и выше вначале вызывает расстекловывание аморфной структуры, затем (при $573\text{K} \leq T \leq 773\text{K}$) первичную нанорекристаллизацию в смесь фаз B2 и L₂₁, а затем (выше 770К) рекристаллизацию в ультрамелкозернистую структуру одновременно с завершающимся атомным упорядочением в сверхструктуру L₂₁. При этом обнаружен размерный эффект подавления ТМП в наноструктурном аустените исследованных сплавов (при размере зерен менее 80 нм) при охлаждении вплоть до 120 К. В УМЗ L₂₁- сплавах с большими размерами зерен при охлаждении происходит последовательное L₂₁→10M→14M ТМП (рисунок 19).

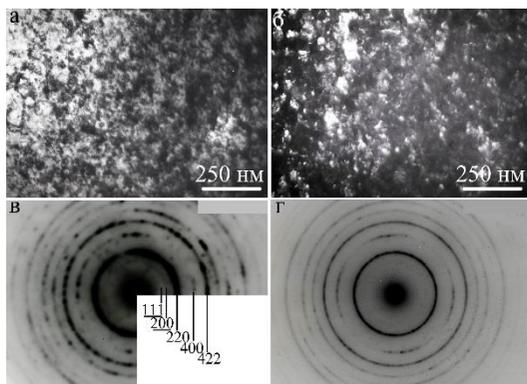


Рисунок 16 – Светло- (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$, подвергнутого КВД $n=5$, $P=3$ ГПа и соответствующие микроэлектронogramмы β -ОЦК фазы В2 (в–селекторная диафрагма $\varnothing 0.3$ мкм) и А2 (г– диафрагма $\varnothing 1.0$ мкм).

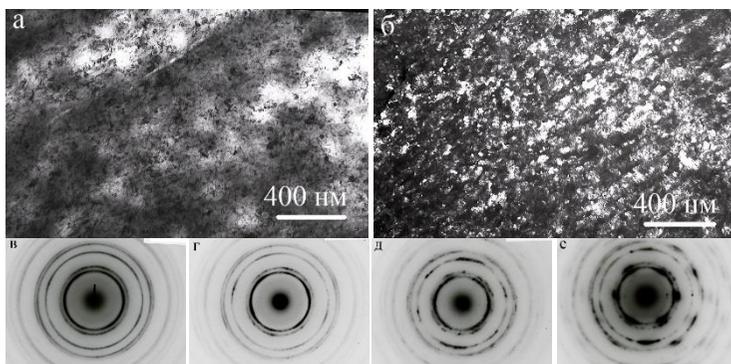


Рисунок 17 –Светло- (а) и темнопольное (б) ПЭМ изображения сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$, подвергнутого КВД $n=5$, $P=5$ ГПа и соответствующие микроэлектронogramмы γ -ГЦК фазы (в–е); а, б, в, д– при 293 К, г, е – при 120К; д, е –диафрагмы $\varnothing 0.3$ мкм.

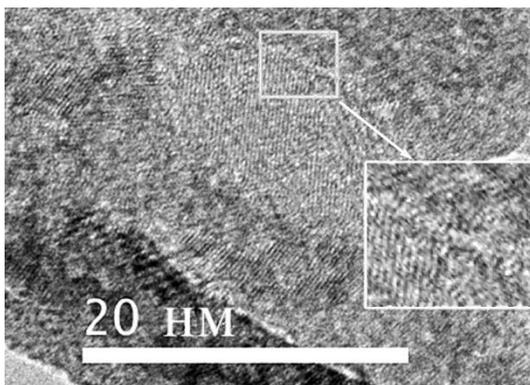


Рисунок 18– ПЭМ изображение прямого атомного разрешения структуры сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ при комнатной температуре, подвергнутого КВД $n=5$, $P=5$ ГПа (на вставке показан увеличенный фрагмент изображения границы между двумя γ - кристаллитами-нанозернами).

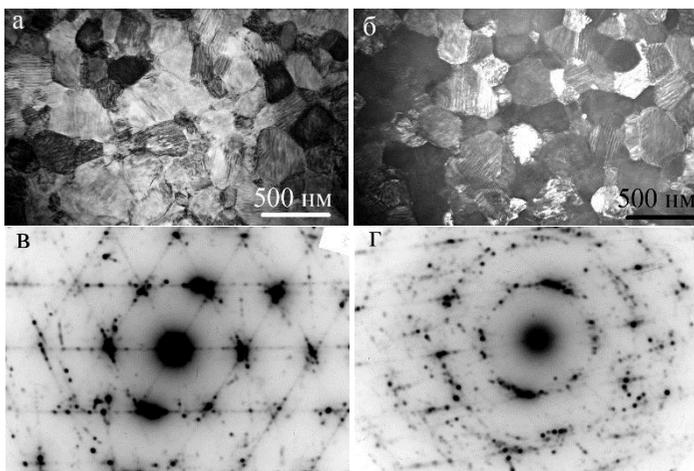


Рисунок 19 – ПЭМ светлого- (а) и темнопольное (б) изображения сплава $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$, подвергнутого КВД $n=5$, $P=5$ ГПа и отжигу 573К, 10^3 и соответствующие микроэлектронogramмы 10М и 14М фаз (в, г).

Таким образом, в работе обнаружено, что по мере роста величины давления и сдвиговой деформации происходит не только атомное разупорядочение, наноструктуризация и частичная аморфизация, но и ступенчатое структурно-фазовое превращение по схеме $B2 \rightarrow A2 \rightarrow A1$. При этом, обнаружен деформационно-индуцированный эффект стабилизации наноструктурного $A1$ -ГЦК состояния после КВД и отжига при 473 и 573 К, но и $L2_1$ -аустенита после отжига при температуре 623 К при размере зерен менее 80 нм по отношению к ТМП при охлаждении вплоть до 120 К. Очевидными причинами подавления ТМП в сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-Ga и им подобных, как и в сплавах никелида титана, являются: деформационно-индуцированные уменьшение размера нанозерен ниже критического, атомное разупорядочение и возможная аморфизация, а также обнаруженный последовательный фазовый переход $B2 \rightarrow A2 \rightarrow A1$. При этом, кратко обсуждая механические свойства сплава в изученных фазовых наноструктурных состояниях, нельзя не отметить их хрупкость, которую удастся преодолеть лишь после отжига в УМЗ состоянии $L2_1$ -структуры. В этом случае при последующем охлаждении сплавы испытывают ТМП в том же интервале температур, как и литые сплавы-прототипы (рисунок 20).

Для более полной физической интерпретации впервые полученных данных о деформационно-индуцированных структурно-фазовых превращениях в сплавах на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ рассмотрим результаты температурных измерений электросопротивления $\rho(T)$ после КВД, БЗР и исходного литого сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$. Во-первых, после КВД изменился вид зависимости $\rho(T)$. Все образцы, подвергнутые КВД в разных условиях, имели высокие значения ρ в пределах (125–200) мкОм·см ниже 650 К и отличались наличием аномального отрицательного температурного коэффициента сопротивления по сравнению с нормальным для сплава-прототипа в исходном литом состоянии или после БЗР (рисунок 20). Величина их остаточного электросопротивления ρ_0 , определенного при температуре 4.2 К, в исследованных КВД-образцах возрастает на порядок. Так, в литом сплаве $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ величина ρ составляет 21.2 мкОм·см, а после КВД на 5 оборотов при $P=5$ ГПа 190.5 мкОм·см. В

КВД-сплаве на кривых $\rho(T)$ не наблюдались характерные аномалии, присущие ТМП и магнитному превращению.

При анализе результатов измерений магнитных свойств сплавов (рисунки 21, 22), прежде всего, обращает на себя внимание, что КВД привело к резкому уменьшению как низкополевой (измеренной при $H=80$ кА/м) намагниченности, так и измеренной в более сильных полях до $H=4$ МА/м. Из кривых намагничивания, снятых при температурах 250 К и 4.2 К ниже температуры Кюри, равной 330 К для исходного сплава, следует также, что КВД не привело к формированию немагнитного аморфного состояния. То есть основной объем в сплаве после КВД занимает, в согласии с данными РФСА и ПЭМ, нанокристаллическая магнитоупорядоченная ГЦК фаза. Но ее намагниченность уменьшилась практически на порядок по сравнению с величиной, например, в исходном крупнозернистом сплаве (составляющей более $80 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$). Таким образом, на основании совместного анализа данных структурных исследований и физических измерений установлено, что при понижении температуры ниже комнатной в КВД сплавах, несмотря на значительно меньшую величину намагниченности, происходит переход в магнитоупорядоченное ГЦК состояние, генетически связанное с точкой Кюри исходного сплава с $L2_1$ структурной.

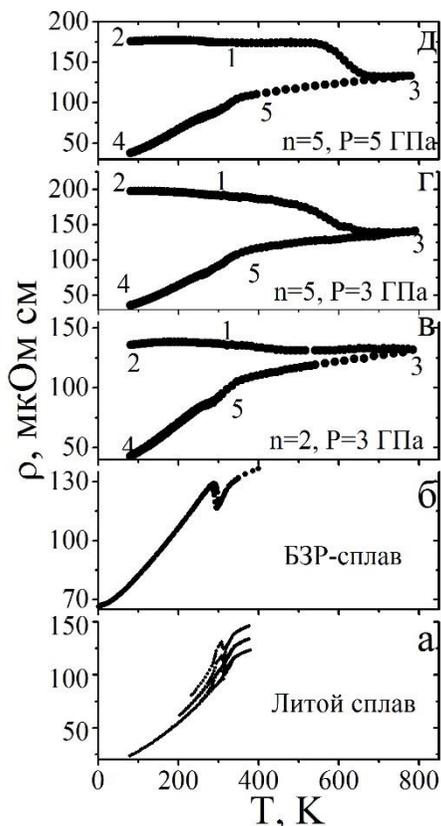


Рисунок 20 – Электросопротивление сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$: исходного (а); БЗР-сплава (б); сплава после КВД при условиях: $n=2$ и $P=3$ ГПа (в), $n=5$ и $P=3$ ГПа (г) и $n=5$ и $P=5$ ГПа (д). Цифры по мере их увеличения показывают порядок изменения температуры.

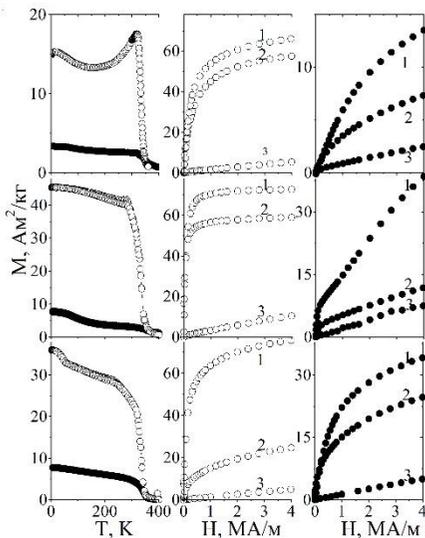


Рисунок 21 – Кривые $M(H)$, измеренные при $T=4.2$ К (1), 250 К (2) и 400 К (3), и $M(T)$, измеренные при $H=80$ кА/м, сплава $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ после обработки КВД (•) в условиях $n=2$ и $P=3$ ГПа (верхний ряд рисунков), $n=5$ и $P=3$ ГПа (средний ряд), $n=5$ и $P=5$ ГПа (нижний ряд) и после отжига при $T \geq 800$ К (o).

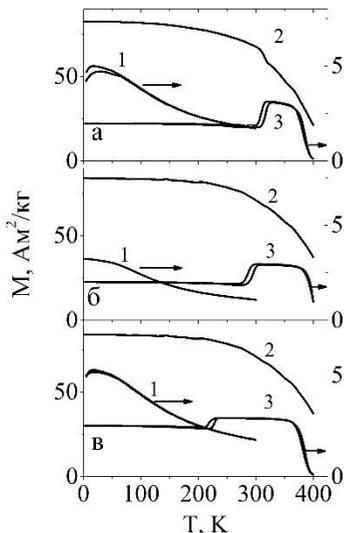


Рисунок 22 – Кривые $M(T)$ сплавов $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ (а), $Ni_{48}Co_2Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ (б) и $Ni_{48}Cu_2Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ (в). Кривая 1 – получена при охлаждении от комнатной температуры для КВД-образцов при $H=80$ кА/м, 2 и 3 – при охлаждении после их нагрева до 900 К при $H=4$ МА/м и 80 кА/м, соответственно. Стрелки указывают оси координат.

Основные результаты и выводы

Таким образом, в диссертационной работе в результате комплексных систематических исследований легированных трех-, четырех- и пятикомпонентных сплавов системы Ni-Mn-Ga установлены закономерности структурно-фазовых превращений и получены следующие результаты:

1. Определены в сплавах квазибинарного разреза NiMn-NiGa и $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ - $Ni_{75}Ga_{25}$ температурно-концентрационные зависимости термоупругих мартенситных превращений и магнитного перехода. Установлены типы и параметры кристаллических решеток аустенита и мартенситных фаз 10M, 14M и 2M, их ориентационные соотношения и пакетно-двойникованная структура.

2. Обнаружено, что в сплавах $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ и $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ легирование Cu или Co приводит к уменьшению температур термоупругого мартенситного превращения при некотором росте их температуры Кюри. При совместном легировании Cu и Co взамен Ni в сплавах $Ni_{49}Cu_1Co_xMn_{28.5-x}Ga_{21.5}$ или Co

взамен Ga в сплавах $Ni_{49}Cu_1Co_xMn_{30-x}Ga_{20}$, напротив, эти температуры увеличиваются до 400 К, превышая температуры превращений в других ферромагнитных сплавах Гейслера.

3. Показано, что сверхбыстрая (со скоростью охлаждения 10^5 К/с) закалка сплавов $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ и $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ обеспечивает существенное (на 2–3 порядка) уменьшение размеров зерна, что при реализации термоупругого мартенситного превращения и эффектов памяти формы приводит к значительному возрастанию термоциклической прочности и пластичности образцов. Выявлено, что в быстрозакаленных ультрамелкозернистых сплавах температурный интервал петли гистерезиса физических свойств (электросопротивления и магнитной восприимчивости) термомагнитоупругих мартенситных превращений вдвое уменьшается, а в магнитном поле $H=4$ МА/м смещается на 5–10 К в область более высоких температур. Сужение температурного гистерезиса обусловлено более высокой химической гомогенностью и ультрамелкозернистой структурой сплавов.

4. Обнаружено, что мегапластическая деформация кручением под высоким давлением радикально измельчает структуру изученных сплавов вплоть до нанокристаллического и частично аморфизированного состояния. Установлено, что по мере роста величины давления и степени деформации в аустенитных и мартенситных сплавах происходит полное атомное разупорядочение и ступенчатая трансформация типа структуры по схеме $B2(OЦК) \rightarrow A2(OЦК) \rightarrow A1(ГЦК)$. Отжиг при пониженных температурах (≤ 570 К) вызывает в данных сплавах расстекловывание аморфной фазы, при $570K \leq T \leq 770$ К первичную нанорекристаллизацию в смесь фаз L_{21} и B_2 , а выше 770 К обеспечивает рекристаллизацию в ультрамелкозернистую структуру одновременно с атомным упорядочением по типу L_{21} . В наноструктурном аустените (при размере зерен менее 80 нм) обнаружен размерный эффект подавления термоупругого мартенситного превращения при охлаждении вплоть до температуры 130 К.

5. Получены экспериментальные данные о физических свойствах сплавов после закалки из расплава (электросопротивление, магнитная восприимчивость и намагниченность в сильных магнитных полях, относительное удлинение и коэффициент линейного теплового расширения). Обнаружено, что после мегапластической деформации кручением исследованных сплавы имеют отрицательный температурный коэффициент электросопротивления и магнитоупорядоченное состояние при низких температурах. Последующий отжиг при 800–900 К приводит к восстановлению всех исследованных физических свойств, присущих сплавам–прототипам.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК

1. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства сплава $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ / Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Е.Б. Марченкова, А.Н. Укусников // ФММ. – 2007. – Т. 103.–№3 – С. 280–287.
2. Low temperature kinetic properties and structure of $Ni_{50+x}Mn_{25-x+y}Ga_{25-y}$ alloys with shape memory/ Е.В. Marchenkova, N.I. Kourov, V.V. Marchenkov, V.G. Pushin, A.V. Korolev, H.W. Weber // Journal of Physics: Conference Series. – 2009. – V. 150. – P. 22054–22057.
3. Влияние интенсивной пластической деформации кручением на свойства и структуру сплавов $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ и $Ni_{54}Mn_{20}Fe_1Ga_{25}$ /Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, H.W. Weber // ФТТ. – 2011. – №. 53. – С. 89–96.

4. Влияние легирующих добавок и атомного разупорядочения на физические свойства магнитных сплавов на основе Ni_2MnGa с эффектом памяти формы/ Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Е.Б. Белозеров, Е.Б. Марченкова // ЖТФ. – 2012. – Т. 82,– вып. 2 – С. 50–56.
5. Влияние легирования кобальтом на термоупругие мартенситные превращения и физические свойства магнитных сплавов $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ с эффектом памяти формы / В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.Н. Куранова, А.Г. Попов // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – Р. 2297–2304.
6. Кристаллическая структура и физические свойства магнитных сплавов $Ni_{50-x}Cu_xMn_{29}Ga_{21}$ с эффектом памяти формы / Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.Н. Куранова, А.Г. Попов // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – С. 2351–2358.
7. Магнитные и структурные фазовые переходы и степень тетрагональности термоупругого мартенсита в квазибинарных сплавах Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ / В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.Н. Куранова, Е.С. Белослудцева // ФТТ. – 2015. – Т. 57. – С. 43–49.
8. Магнитоуправляемые термоупругие мартенситные превращения и свойства мелкозернистого сплава $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ / В.Г. Пушин, Е.Б. Марченкова, А.В. Королев, Н.И. Коуров, Е.С. Белослудцева, А.В. Пушин, А.Н. Уксусников // ФТТ. – 2017. – Т. 59. – С. 1297–1307.
9. Особенности термоупругих мартенситных превращений и свойства ультрамелкозернистых сплавов $Ni_{54}Mn_{20}Fe_1Ga_{25}$, полученных закалкой из расплава/ Е.Б. Марченкова, В.Г. Пушин, Казанцев В.А., А.В. Королев, Н.И. Коуров, А.В. Пушин // ФММ. – 2018. – Т. 119.–№10 – С. 992–1001.

Другие публикации автора:

Глава в монографии:

Pushin, Vladimir G. Thermoelastic martensitic transitions and shape memory effects: classification, crystal and structural mechanisms of transformations, properties, production and application of promising alloys / Vladimir G. Pushin, Natalia N. Kuranova, Elena B. Marchenkova, Elena S. Belosludtseva, Nikolai I. Kourov, Tatyana E. Kuntsevich, Artem V. Pushin, Alexey N. Uksusnikov; ed. by N. Resnina and V. Rubanik.// Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities –Trans Tech Publications, 2015. – 640 p.

Материалы и тезисы конференций:

опубликованы тезисы 21 доклада на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах.