УДК 539

МИКРОСТРУКТУРА ТЕРМОУПРУГОГО МАРТЕНСИТА И ДИАГРАММА МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ NI-MN-TI

Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б., Стукалов В.Ю., Уксусников А.Н.

ФГБУН «Институт физики металлов им. М.Н. Михеева» Уральского отделения РАН, Екатеринбург, e-mail: ebelosludceva@mail.ru

В данной работе были изучены фазовые превращения и свойства сплавов состава $Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$ (y = 5, 10, 15, 25, 30) в широком интервале температур. Исследования проводили методами измерений электросопротивления, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, дифракции электронов и рентгеновских лучей. Обнаружено, что температура термоупругогомартенситного превращения легированных сплавов может стать значительно ниже температурного интервала превращения бинарных сплавов $Ni_{50}Mn_{50}$ и $Ni_{49}Mn_{51}$. В тройных сплавах наряду с тетрагональным $L1_0$–мартенситом выявлена сложная многослойная 10M кристаллическая решетка. Установлено, что мартенсит имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких когерентных пластин нано- и субмикрокристаллических кристаллов с плоскими границами габитусов(близкими $\{011\}_{B2}$), попарно двойникованных по одной из 24 систем двойникующего сдвига $\{011\}<01\bar{1}>_{B2}$.

Ключевые слова:Термоупругие мартенситные превращения, микроструктура, эффект памяти формы, микротвердость

MICROSTRUCTURE OF THERMOELASTIC MARTENSYTE AND DIAGRAM OF MARTENSITIC TRANSFORMATIONS IN NI-MN-TI ALLOYS

Belosludtseva E.S., Kuranova N.N., Marchenkova E.B., Stukalov V.Y., Uksusnikov A.N.

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, e-mail: ebelosludceva@mail.ru

Phase transformations and properties of alloys based on $Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$ (y = 5, 10, 15, 25, 30) were studied in this work. The measurements of electrical resistivity, transmission and scanning electron microscopy, electron diffraction, and x-rays methods of the study were carried out.It was found that the temperature of thermoelasticmartensite transformation of alloys could be considerably below the temperature range of transformation of binary alloys $Ni_{50}Mn_{50}$ and $Ni_{49}Mn_{51}$. In the ternary alloys, the complex multilayer 10M crystal lattice in addition to tetragonal $L1_0$–martensite was revealed. It was established that martensite has preferential morphology in a hierarchy of packages slim coherent plates of nano – and submicrocrystalline crystals with flat borders habitus (close $\{011\}_{B2}$), pairwise twinned in one of 24 systems twinning shift $\{011\}<01\bar{1}>_{B2}$.

Keywords: Thermoelastic martensitic transformations, microstructure, shape memory effect, microhardness

В сплавах $Ni_{50}Mn_{50}$ и $Ni_{49}Mn_{51}$ мартенситное превращение происходит при высоких температурах. Нами ранее были подробно изучены тонкая структура и физические свойства данных сплавов и сделан вывод о термоупругом механизме данного мартенситного превращения, установлены критические температуры термоупругого мартенситного превращения в них: M_s = 970 К, M_f = 920 К, A_s = 970 К, A_f = 1020 К, M_s = 940 К, M_f = 930 К, A_s = 990 К, A_f = 1000 К, соответственно [5, 6]. Как известно, высокотемпературное структурное фазовое превращение $B2 \rightarrow L1_0$ наблюдали во многих бинарных и многокомпонентных интерметаллических сплавах на основе никеля и титана: Ni-Mn, Ni-Al, Ni-Mn-Al, Ni-Al-Co, Ti-Rh, Ti-Ir, Ti-Rh-Ni, Ti-Ir-Ni и др. [7–10]. Можно было предположить, что данное превращение в сплавах на основе указанных интерметаллических соединений также имеет характер термоупругого мартенситного перехода и это должно обусловливать в них эффекты памяти формы [3, 4]. В настоящей работе изучены структура и фазовые превращения в квазибинарных сплавах $Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$, исследовано влияние легирования титаном на особенности структуры и возможность термоупругих мартенситных превращений, их критические точки при прямых (M_s, M_f) и обратных (A_s, A_f) переходах.

Цель исследования. Комплексное изучениекристаллоструктурных особенностей, фазовых превращений и свойств сплавов на основе системы Ni-Mn, бинарных и тройных, легированных Ti.

Материалы и методы исследования

Сплавы выплавляли методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного аргона (табл. 1). Для гомогенизации их подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом в вакууме при температуре 1173 К. Исходными компонентами для изучаемых материалов служили высокочистые металлы (чистотой 99,99 %). Рентгеноструктурный анализ проводили на аппарате ДРОН-3М в медном излучении CuK_a,монохроматизированном графитовым монокристаллом. Электросопротивление $\rho(T)$ сплава измеряли потенциометрическим методом по схеме двойного моста в интервале температур от 100 до 1170 К.Электронно-микроскопические ис-

следования на просвет в режимах светлого и темного полей выполняли на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200CX и CM-30. Для идентификации фаз применяли метод микродифракции от выбранного участка. Аттестацию их химического состава и исследование структуры массивных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus, оборудованном системой EDS, а также системой EBSD-анализа, благодаря которой были построены карты разориентировок кристаллитов образцов. Использовали оборудование отдела электронной микроскопии ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН

Результаты исследования и их обсуждение

В работе были проведены исследования мартенситных превращений квазибинарных сплавах системы $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$. Критические температуры прямого и обратного мартенситных превращений определяли по кривым зависимостей электросопротивления от температуры для выбранных сплавов. Фазовый состав был определен методом ренгеноструктурного анализа, основываясь на микродифракции электронов. По результатам комплексных исследований электросопротивления и рентгенофазового анализа была построена полная фазовая диаграмма термоупругих мартенситных превращений, определяющая зависимость критических температур от химического состава и электронной концентрации сплава (рис. 1). В соответствии с расшифровкой рентгенограмм, был определен тип кристаллической решетки, который соответствует для сплава $Ni_{50}Mn_{50}$ и для сплава с 5 ат.% Ti тетрагональному $L1_0$ (2M) с параметрами a = 0.37 нм, c = 0.35 нм, а для сплава с 10 ат.% Tiорторомбическому 10M с параметрами, близкими: a = 0.44 нм, b = 0.27 нм, c = 2.11 нм. Вид кривых электросопротивления, как и рентгеноструктурный анализ показали, что сплав $Ni_{50}Mn_{35}Ti_{15}$ при комнатной температуре находился в состоянии B2–аустенита с параметром решеткиа = 0.30 нм. В нем мартенситный переход реализуется ниже комнатной температуры [1]. Таким образом, легирование B2-сплавов NiMn титаном путем замещения атомов марганца приводит к их стабилизации по отношению к мартенситному превращению и к смене последовательности структурного типа мартенсита от обычного тетрагонального 2M к длиннопериодному орторомбическому 10M.

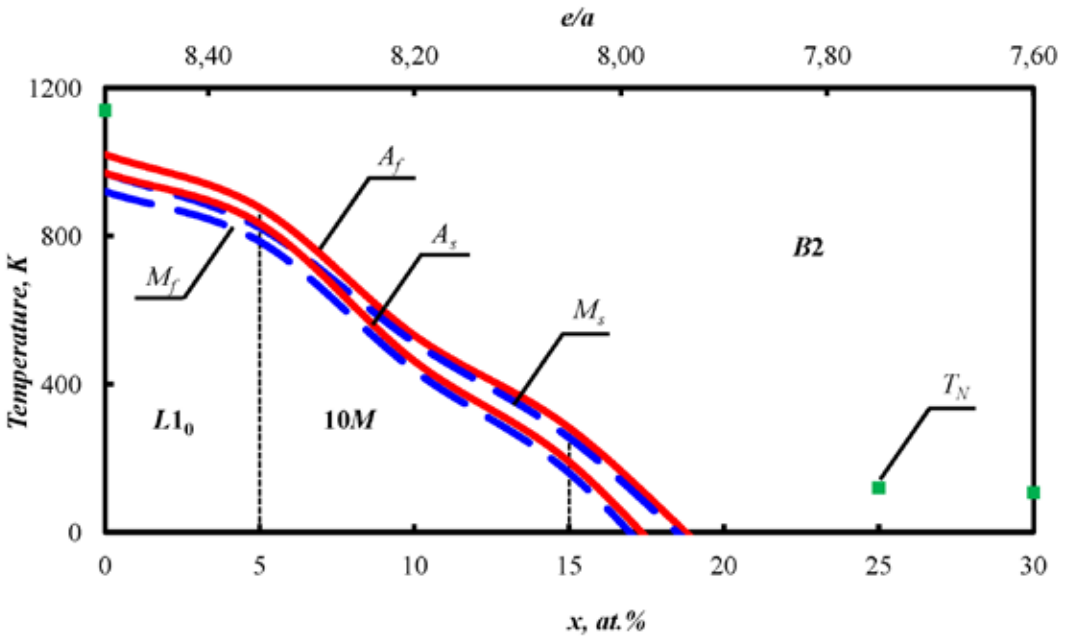

Рис. 1. Диаграмма фазовых мартенситных превращений квазибинарных сплавов системы $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$

Для подтверждения заключения о длиннопериодности кристаллической решетки были выполнены электронномикроскопические исследования на просвет. Анализ микроэлектронограмм показал, что между основными отражениями мартенситной 10М фазы присутствуют экстрарефлексы, расположенные эквидистантно на расстоянии 1/5, что свидетельствует о многослойности ее решетки (рис. 2, c).

Светлопольное и темнопольное изображения сплава $Ni_{50}Mn_{45}Ti_5$, полученные на просвет, приведены на рис. 2, a, b. Видно, что тонкая структура сплава представлена пакетами пластинчатых тонкодвойникованных кристаллов, которые являются следствием действия многозародышевого механизма превращения и результатом последующего аккомодационного двойникования, прогрессирующего по мере охлаждения мартенсита. Считается, что основной причиной образования хорошо организованной иерархии когерентных кристалловдвойников в сплавах Ni-Mn являются упругие напряжения, возникающие и обычно накапливаемые в процессе термоупругих мартенситных превращений.

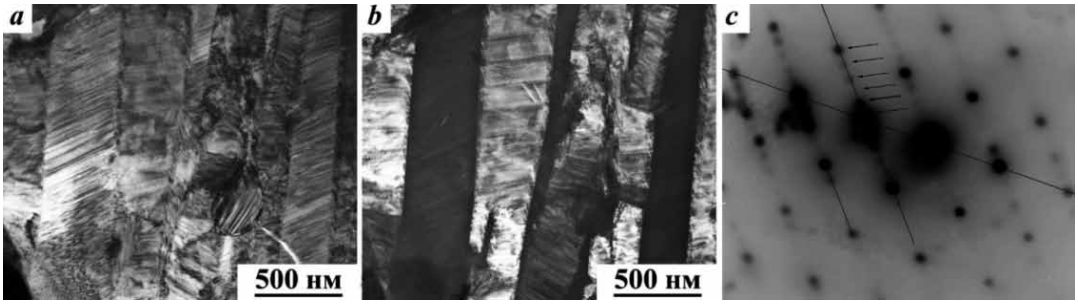

Рис. 2. Светлопольное (a) и темнопольное (b) изображения структуры и микроэлектронограмма (c) сплава $Ni_{50}Mn_{45}Ti_5$. Стрелками показаны экстрарефлексы

Теоретический (кристаллографический) ресурс обратимой деформации (ТРОД)в сплавах с термоупругими мартенситными превращениями определяется величиной максимальной деформации кристаллической решетки при превращении. Как известно, при этом с учетом различных особенностей структуры и ее изменений используют разные методы оценки ТРОД, принимая в качестве такого ресурса следующие величины: максимальную деформацию решетки при мартенситном превращении в приближении «монокристалл аустенита ↔ монокристалл мартенсита». Деформацию решетки $\varepsilon_i^{<uvw>}$ вдоль любого *i*-го направления из всего множества кристаллографических направлений <uvw> можно рассчитать 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

$$(r_i^a)^2 = (x_i^2 + y_i^2)a^2 + z_i^2 c^2,$$

где *a, b, c* – параметры кубической решетки B2–аустенита, а $r_i^{\text{м}}$ – радиус-вектор в моноклинной системе, определяемый из соотношения:

$$(r_i^{\text{м}})^2 = x_i^2 a^2 + y_i^2 b^2 + z_i^2 c^2 + 2x_i z_i ac \cdot \cos\beta,$$

где *a*, *b*, *c* α, β, γ – параметры моноклинной решетки B19'-мартенсита [2].

В работе был рассчитан ТРОД для каждого исследуемого сплава, который испытывает мартенситное превращение выше комнатной температуры. Расчеты производились с учетом смены выбора системы координат. Значения ТРОД приведены в таблице.

Теоретический ресурс обратимой деформации (%) кристаллической решетки при мартенситном превращении квазибинарных сплавов системы $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$

Направление		100	010	001	Сумма
Концентрация, ат.%Ti	0	-8.18	-8.18	16.63	0.27
	5	7.09	-7.08	2.76	2.77
	10	8.33	-6.07	2.97	5.23

Для изучения влияния легирования на прочностные характеристики, в работе проведены измерения микротвердости сплавов системы $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$ (рис. 3). На рис. 3 представлена диаграмма зависимостимикротвердости от концентрации титана в сплаве. Видно, что микротвердость сплавов бинарного и легированного 5 ат.% Ti отличаются (HV ($Ni_{50}Mn_{50}$) = 4,15 ГПа и HV ($Ni_{50}Mn_{45}Ti_5$) = 4,36 Гпа), что согласуется с фазовой диаграммой (рис. 2), поскольку данные сплавы обладают различной кристаллической решеткой мартенсита – $L1_0$ и 10M. По-видимому, при этом сказывается и влияние легирования, ввиду различия атомных радиусов марганца и титана (0,142 нм и 0,161 нм, соответственно). Микротвердость сплава с 15 ат. % Ti даже ниже, чем у бинарного сплава. Поскольку данный сплав при комнатной температуре находится в аустенитом состоянии и испытывает мартенситное превращение при более низких температурах, в нем возможно протекание деформационно индуцированного мартенситного превращения и за счет этого снижение твердости.

Таким образом, данные измерений микротвердости дополняют и коррелируют с результатами фазового анализа.

Заключение

По результатам данного исследования была впервые определена и построена полная диаграмма фазовых мартенситных и переходов. Измерены твердость и температуры мартенситных переходов, установлены типы кристаллических решеток мартенситных фаз в широком диапазоне составов, вычислены параметры их решетки $L1_0$ и 10M и теоретический ресурс обратимой деформации.

Электронномикроскопически было показано, что мартенсит имеет преимущественную морфологию в виде иерархии пакетов тонких пластинчатых и внутренне двойникованных когерентных кристаллов с плоскими границами габитусов, близкими $\{110\}_{B2}$. Системы двойникующего сдвига мартенсита близки к мягкой моде $\{011\}\ 01\bar{1}_{B2}$.

Поскольку температура мартенситного превращения данной группы сплавов изменяется в очень широком диапазоне, для применения в определенном интервале температур эксплуатации может быть подобран сплав требуемого химического состава.

Работа выполнена в рамках госзадания ИФМ УрО РАН по теме «Структура» и частично по проектамУрО РАН №15–9–2–17 и «Арктика» № 15–15–2–16.

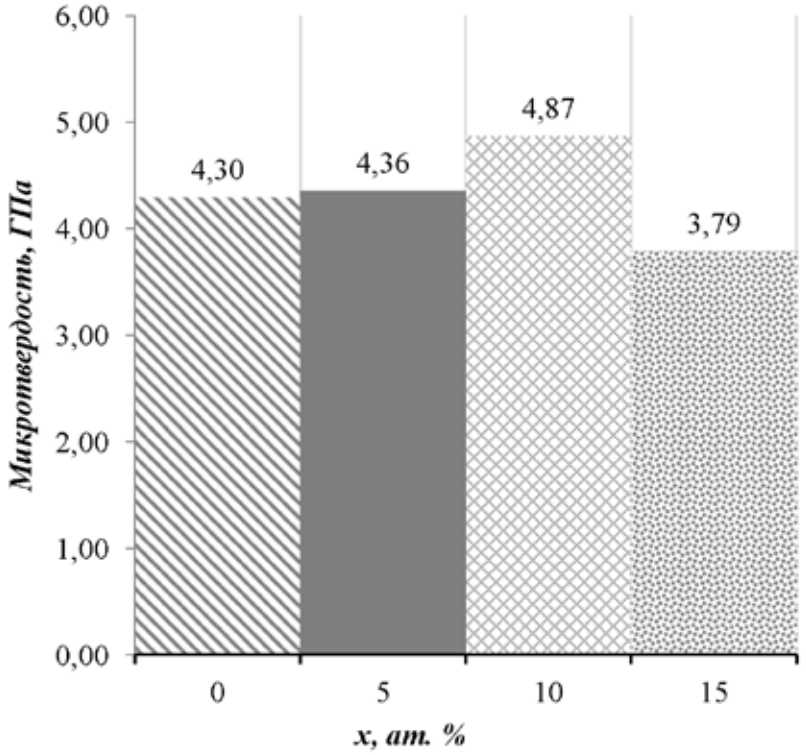

Рис. 3. Диаграмма микротвердости сплавов системы $Ni_{50}Mn_{50-x}Ti_x$

Список литературы

1. Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Коуров Н.И., Пушин В.Г., Уксусников А.Н. Влияние легирования титаном на структуру, фазовый состав и термоупругие мартенситные превращения в тройных сплавах Ni-Mn-Ti // ЖТФ. – 2015. Т. 85. – № 9. – С. 71–76.

2. 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. – Т. 115, № 9. – С. 986–1008.

3. Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушин В.Г., Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов // ФММ. – 2011. – Т. 111. №2. – С. 169–194.

4. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю и др. // Сплавы в эффектом памяти формы / Под ред. Фунакубо Х.: пер. с японского. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.

5. Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Казанцев В.А., Коуров Н.И., Особенности мартенситного превращения и тонкая структура интерметаллического соединения Ni50Mn50 // Материаловедение. – 2012. – №11. – С. 3–10.

6. Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б, Белослудцева Е.С., Казанцев В.А., Коуров Н.И., Высокотемпературный эффект памяти формы и термоупругое мартенситное превращение B2–L10 в интерметаллическом соединении NiMn // ЖТФ. – 2013. – Т. 83. Вып. 6. – С. 104–113.

7. Пушин В.Г., Павлова С.П., Юрченко Л.И., Исследование предпереходных состояний и мартенситного превращения в B2-сплавах Ni-Al // ФММ. – 1989. – Т. 67. №1. – С. 164–174.

8. Пушин В.Г., Юрченко Л.И., Соколова А.Ю., Иванова Л.Ю., Электронно-микроскопическое и рентгенографическое исследования предмартенситных явлений в B2–сплавах системы Ni – Al // ФММ. – 1994. – Т. 78. №6. – С.104–113.

9. Adachi K., Wayman C.M., Transformation behavior of nearly stoichiometric Ni-Mn alloys // Met. Trans. A. 1985. – V. 16. – P. 1567–1579.

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