

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24'74'871:539.89:548.73

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$
ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

© 2019 г. Ю. В. Калетина^{а, *}, Е. Д. Грешнова^а, А. Ю. Калетин^{а, б},
Н. Ю. Фролова^а, В. П. Пилюгин^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, 620990 Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

^бУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

*e-mail: kaletina@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 12.07.2018 г.

После доработки 06.08.2018 г.

Исследовано влияние интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением 8 ГПа при комнатной температуре на кристаллографическую структуру, микротвердость и магнитную восприимчивость ферромагнитного сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$. Показано, что с увеличением истинной деформации наблюдается измельчение структуры, увеличивается доля вязкой составляющей в изломе и возрастает микротвердость. При интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением происходит фазовое превращение. После деформации модулированный мартенсит в структуре не наблюдается.

Ключевые слова: сплавы Ni–Mn–In, мартенситное превращение, фазовые превращения, деформация, кручение под давлением, микротвердость

DOI: 10.1134/S0015323019020074

ВВЕДЕНИЕ

Развитие техники и современные технологии требуют создания материалов с многофункциональными свойствами, изменяющимися под воздействием температуры, магнитного поля или давления. К таким материалам относятся сплавы Гейслера системы Ni–Mn–Z (Z = In, Sn). Сплавы на основе системы Ni–Mn–In можно выделить в отдельную группу благодаря особой последовательности структурно-фазовых превращений [1–3] и потенциальному использованию в различных технологических устройствах. В этих сплавах наблюдаются эффект памяти формы, магнетокалорический эффект, гигантские магнетодеформации и магнетосопротивления, а также другие интересные свойства [4, 5].

В последние годы большое внимание уделяется исследованию сплавов Гейслера Ni–Mn–In нестехиометрических составов, в которых реализуются управляемые магнитным полем эффекты памяти формы [2, 4]. Для целенаправленного поиска оптимальных составов сплавов необходимо проведение всесторонних исследований таких материалов. Пластическая деформация является одним из факторов внешнего воздействия, который влияет на структурное и фазовое состояние, размер зерна,

уровень напряжений. Актуальными представляются исследования влияния больших пластических деформаций на фазовые переходы и свойства. Так, при интенсивной пластической деформации (ИПД) наблюдается переход микрокристаллической структуры в аморфно-нанокристаллическое состояние, что может приводить к существенному изменению физических свойств [6]. Влияние интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением (КВД) на кристаллическую структуру и физические свойства сплавов системы Ni–Mn–Ga было исследовано в работах [7–9]. Было установлено, что при деформации под давлением $P = 3–5$ ГПа от 2 до 5 оборотов при комнатной температуре быстрозакаленный сплав $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ переходит в аморфно-нанокристаллическое состояние с содержанием аморфной фазы около 10% и нанокристаллитов размером 10–20 нм. В результате деформационной обработки происходит изменение электросопротивления и магнитных свойств, наблюдается перестройка электронной зонной структуры сплавов вблизи уровня Ферми. В работах [10–12] показано, что ИПД кручением с последующим отжигом при температурах 673–973 К и пластическая деформация методом всесторонней изотермиче-

скойковки при температуре 953 К сплавов на основе системы Ni–Mn–Ga с размером исходного зерна ≈ 300 мкм способствует измельчению зеренной структуры (до ≈ 1 мкм), разрушению ферромагнитного порядка и подавлению мартенситного превращения. Последующая термическая обработка деформированного сплава приводит к постепенному восстановлению ферромагнитного порядка и появлению мартенсита в структуре.

Представляет интерес исследование влияния деформационных воздействий на структуру сплавов на основе Ni–Mn–In. Целью настоящей работы являлось исследование влияния интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением при комнатной температуре на структуру и свойства нового синтезированного сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Сплав $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ был выплавлен методом электродуговой плавки в атмосфере аргона. После выплавки исследуемый сплав подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 1123 К в течение 24 ч с последующим охлаждением с печью. Затем электроискровым методом вырезали образцы для проведения деформации кручением под давлением и структурных исследований. Образцы имели форму пластин квадратной формы со стороной 5 мм и толщиной 0.35 мм.

Пластическую деформацию осуществляли в наковальнях Бриджмена при давлении 8 ГПа при комнатной температуре. Применяли наковальни из сплава ВК-6 твердостью 92 HRC. Угловая скорость вращения наковален при деформировании составляла $\Omega = 0.3$ об./мин, углы поворота φ варьировали от 0 до 5 оборотов.

Истинную деформацию e рассчитывали на середине радиуса образцов по формуле

$$e = e_{\text{ос}} + e_{\text{сд}} = \ln(h_0/h_R) + \ln(1 + (\varphi R/h_R)^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где $e_{\text{ос}}$ – деформация осадки, $e_{\text{сд}}$ – деформация сдвига, φ – угол поворота наковальни, h_0 , h_R – толщина образца до и после деформирования на расстоянии R от центра образца или оси вращения наковальни. Экспериментальная погрешность при определении истинной деформации составляла ± 0.2 [13].

Деформационное упрочнение определяли по измерениям твердости сплава на микротвердометре ПМТ-3 с нагрузкой 0.5 Н.

Рентгеноструктурные исследования проводили на аппарате ДРОН-6 в излучении $\text{CuK}\alpha$.

Измерения магнитной восприимчивости проводили в синусоидально изменяющемся пере-

менном магнитном поле с амплитудой 4 Э и частотой 80 Гц в диапазоне температур 78–350 К.

Электронно-микроскопические исследования выполняли на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX и сканирующем электронном микроскопе “Quanta-200” в отделе электронной микроскопии ЦКП Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов ИФМ УрО РАН. Электронно-микроскопические исследования на просвет проводили на фольгах, приготовленных по стандартной методике, в режимах светло- и темнопольного изображения. Для идентификации фаз использовали метод микродифракции от выбранного участка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В высокотемпературном состоянии сплав $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ имеет кубическую кристаллическую структуру типа $L2_1$. Атомы трех сортов расположены в ней определенным образом [14]. После отжига структура поликристаллическая, размер зерна изменяется от 200 до 500 мкм. При охлаждении в сплаве наблюдается магнитный переход высокотемпературной $L2_1$ -фазы из парамагнитного в ферромагнитное состояние, температура Кюри $T_{\text{CA}} \approx 310$ К [2]. При дальнейшем охлаждении при температуре $T_{\text{M}} \approx 300$ К происходит мартенситное превращение. Поскольку, в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ температура Кюри аустенита близка к мартенситной точке $T_{\text{CA}} \approx T_{\text{M}}$, то фактически наблюдается магнитоструктурный переход. Таким образом, при комнатной температуре в исходном состоянии структура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ двухфазная, состоящая из $L2_1$ -фазы и мартенсита (рис. 1а). Было установлено, что мартенситная структура модулированная и соответствует параметрам решетки 14M мартенсита. Внутри мартенситных кристаллов наблюдаются дефекты упаковки [15, 16].

Отожженные образцы деформировали кручением при комнатной температуре в наковальнях Бриджмена под давлением 8 ГПа. Методом сканирующей электронной микроскопии был проведен анализ поверхности изломов образцов из сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ в исходном отожженном состоянии и после пластической деформации. Отметим, что при КВД образцы деформируются неравномерно, истинная деформация изменяется (увеличивается) от центра к краю образца. Поэтому исследование изломов проводилось в разных участках, а, именно, с края, на половине радиуса и в центре образца.

На рис. 1в представлена характерная поверхность излома сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ в исходном состоянии. Излом хрупкий, на поверхности хорошо

видна структура мартенсита в виде пакетов, а также отдельные крупные клиновидные кристаллы мартенсита.

На рис. 2 показана поверхность излома образцов на расстоянии, равном половине радиуса, после КВД при комнатной температуре с разным углом поворота наковальни (от 0 до 5 оборотов). После осадки, когда угол поворота наковальни $\varphi = 0^\circ$ ($e_{oc} = 0.1$), на поверхности хрупкого излома образовался слоистый рельеф (см. рис. 2а). С увеличением истинной деформации слоистость в изломе исчезает, появляются участки хрупкого скола и трещины (см. рис. 2б). Растрескивание образцов, возможно, связано с перестройкой кристаллической решетки. На поверхности излома видны деформированные пакеты мартенсита. После деформации на $n = 2.5$ оборота ($e = 6.7$) излом изменяется и становится хрупко-вязким, наблюдается измельчение структуры, трещины в изломе отсутствуют (см. рис. 2в). После деформации на $n = 5$ оборотов ($e = 7.9$) излом вязкий с образованием ямочного рельефа (см. рис. 2г). Сплав переходит в нанокристаллическое состояние с размерами нанозерен ≈ 25 нм.

Исследования характера излома образцов в центральной их части показали, что после КВД при комнатной температуре на $\varphi = 90^\circ$ хорошо различимы мартенситные пакеты с деформированными внутри пакета кристаллами. В центре образцов, деформированных на $n = 1$ оборот и $n = 2.5$ оборота, присутствуют следы вязкого разрушения, структура измельчается. После деформации на $n = 5$ оборотов поверхность излома в центральной части носит полностью вязкий характер.

Электронно-микроскопические исследования структуры тонких фольг сплава после деформации показали, что после сдвига под давлением на угол 90° наблюдается микрокристаллическая структура, рис. 3а. Размеры кристаллитов изменяются от 15 до 80 нм. В некоторых участках образцов сохраняется речная структура. На дифракционной картине наблюдаются кольца, состоящие из отдельных рефлексов (см. рис. 3г). Рефлексы имеют форму правильных точек, сильного размытия рефлексов не наблюдается. На темнопольном изображении, полученном в рефлексе на первом кольце дифракции, светятся микрокристаллиты, размеры которых варьируют в большом диапазоне (см. рис. 3б).

Увеличение деформации при КВД до 2.5 оборотов приводит к дальнейшему измельчению структуры (рис. 4). Структура становится более однородной, и имеет равномерное нанокристаллическое строение, размеры кристаллитов изменяются от 10 до 100 нм (см. рис. 4а, 4б). На дифракционной картине (см. рис. 4в) наблюдаются

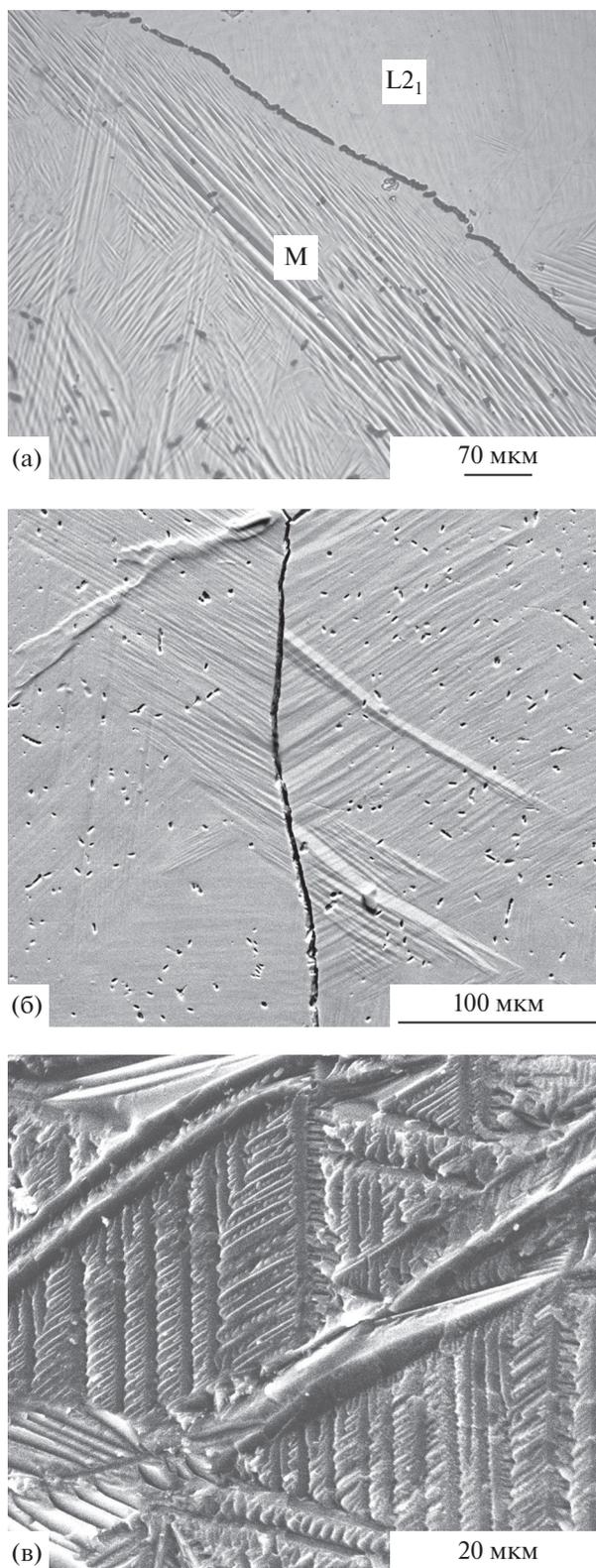


Рис. 1. Структура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига: а – оптическая металлография; б – изображение, получено в режиме обратно отраженных электронов; в – излом.

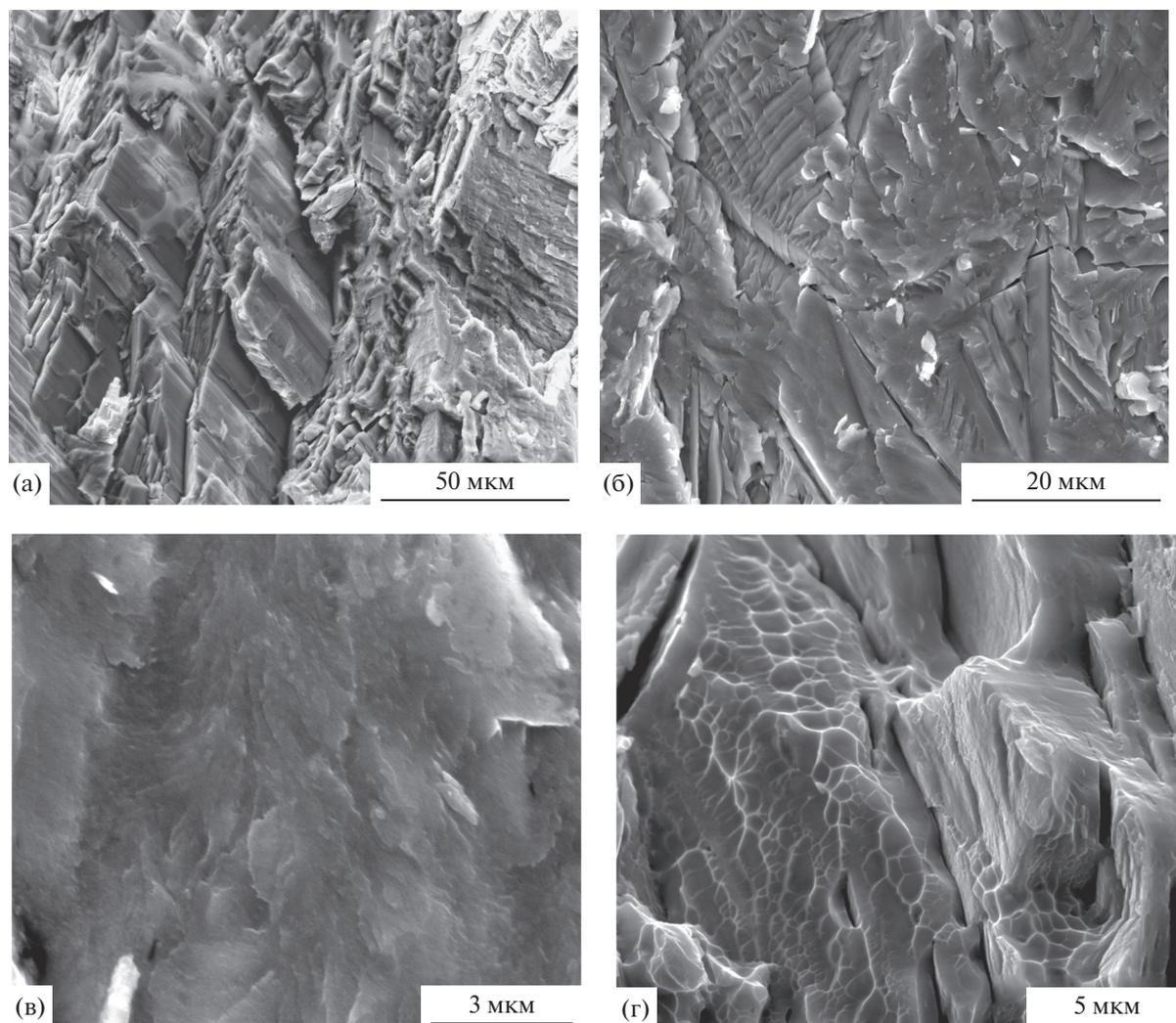


Рис. 2. Изломы сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига и последующей деформации кручением под давлением 8 ГПа при комнатной температуре на расстоянии $0.5 R$: а – $\varphi = 0^\circ$, осадка; б – $\varphi = 90^\circ$; в – $n = 2.5$ оборота; г – $n = 5$ оборотов.

кольца с неравномерной интенсивностью почернения, что свидетельствует о наличии в деформированном сплаве текстуры. При рассмотренной выше истинной деформации в сплаве аморфной структуры не наблюдается. Известно, что при сдвиге под давлением многие сплавы испытывают фазовый переход: фаза с большим удельным объемом переходит в фазу с большей плотностью. Рентгеноструктурный анализ образцов после деформации показал, что на рентгенограммах не наблюдаются пики, соответствующие модулированному мартенситу $14M$. В профиле рентгенограмм присутствуют пики высокотемпературной аустенитной фазы $L2_1$, а также дополнительные пики, возможно, такой фазы как $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{In}$ [17]. Анализ структур, полученных после деформации, требует проведения дальнейшего исследования. Таким образом, при интенсивной пластической

деформации происходит фазовое превращение, при этом в деформированном состоянии после кручения под давлением 8 ГПа на угол 90° и более в сплаве не наблюдается модулированной мартенситной структуры.

Магнитные измерения показали, что в исходном, недеформированном состоянии, на температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдается максимум вблизи температур мартенситного превращения T_M и температуры Кюри аустенита T_C [5]. После интенсивной пластической деформации сплава при комнатной температуре магнитная восприимчивость становится мала по величине, практически не зависит от температуры, и отсутствуют какие-либо аномалии в диапазоне критических температур T_M и T_C . Экспериментально установлено, что на температур-

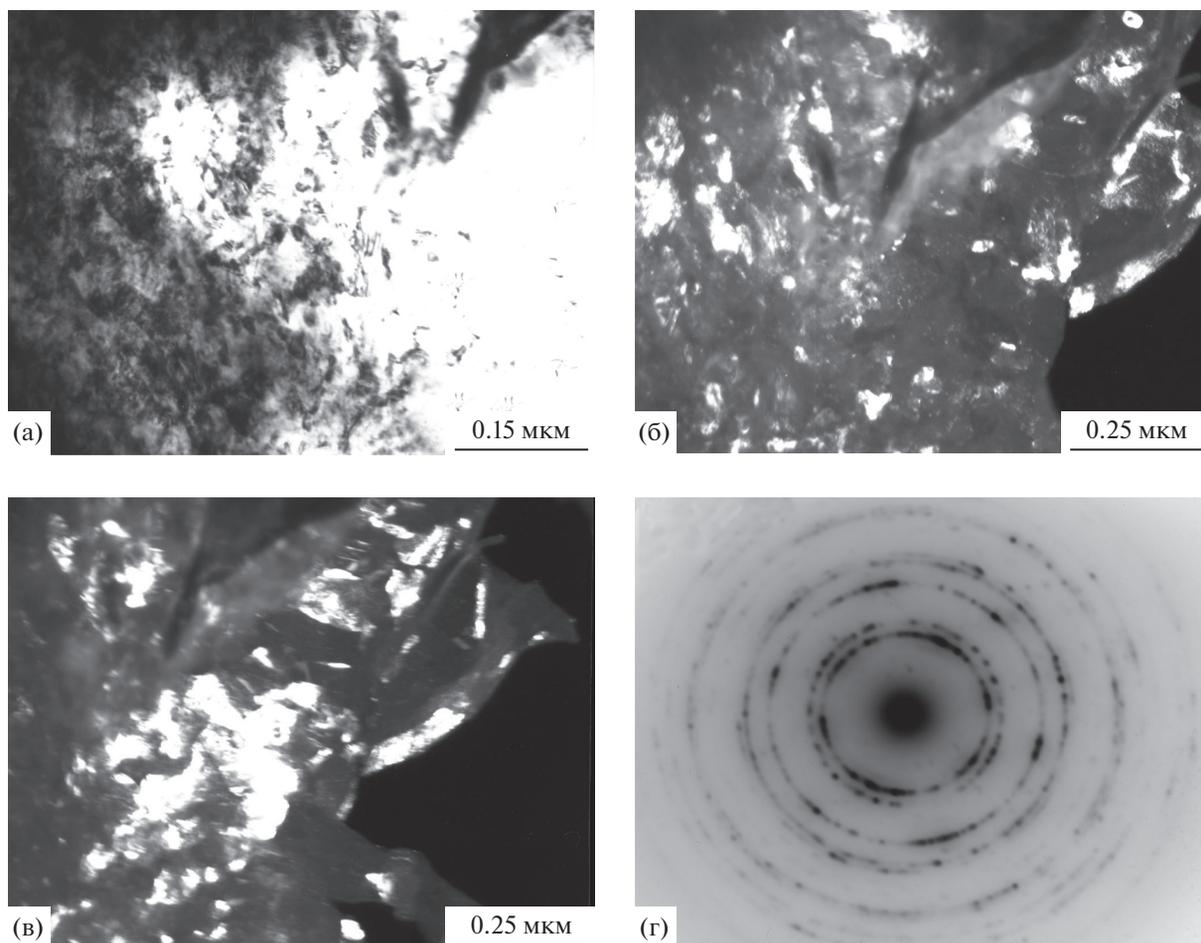


Рис. 3. Структура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига и последующей деформации кручением на угол $\varphi = 90^\circ$ под давлением 8 ГПа при комнатной температуре: а – светлопольное изображение; б, в – темнопольное изображение в рефлексах первого кольца (111)_{ГЦК} (б), в рефлексах второго кольца (200)_{ГЦК} (в); г – микродифракционная картина.

ных зависимостях магнитной восприимчивости в слабом магнитном поле температуры Кюри и магнетического превращения не проявляются.

Результаты измерения микротвердости сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ представлены на рис. 5. После отжига микротвердость сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ составила 3000 МПа. Установлено, что после интенсивной пластической деформации под давлением 8 ГПа микротвердость с увеличением деформации от 0 до 5 оборотов наковальни возрастает в 1.5–2 раза по сравнению с отожженным состоянием. Максимальное упрочнение наблюдали после деформации кручением на 2.5 оборота. По-видимому, повышение микротвердости связано с образованием нанокристаллической структуры, накоплением в ней дефектов и увеличением уровня напряжений. Можно также предположить, что после интенсивной пластической деформации происходит разупорядочение сплава, что вносит вклад в изменение физических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования структуры, магнитной восприимчивости и микротвердости сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ с эффектом памяти формы после интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением 8 ГПа при комнатной температуре.

Показано, что после такой интенсивной пластической деформации происходит существенное измельчение зеренной структуры. С ростом деформации кручением от 0 до $n = 2.5$ оборотов образуется нанокристаллическая структура с размером кристаллитов до 10 нм. Исследования изменения характера разрушения деформированных образцов показали, что увеличение истинной деформации приводит к росту доли вязкой составляющей в изломе.

Установлено, что в результате интенсивной пластической деформации кручением под высо-

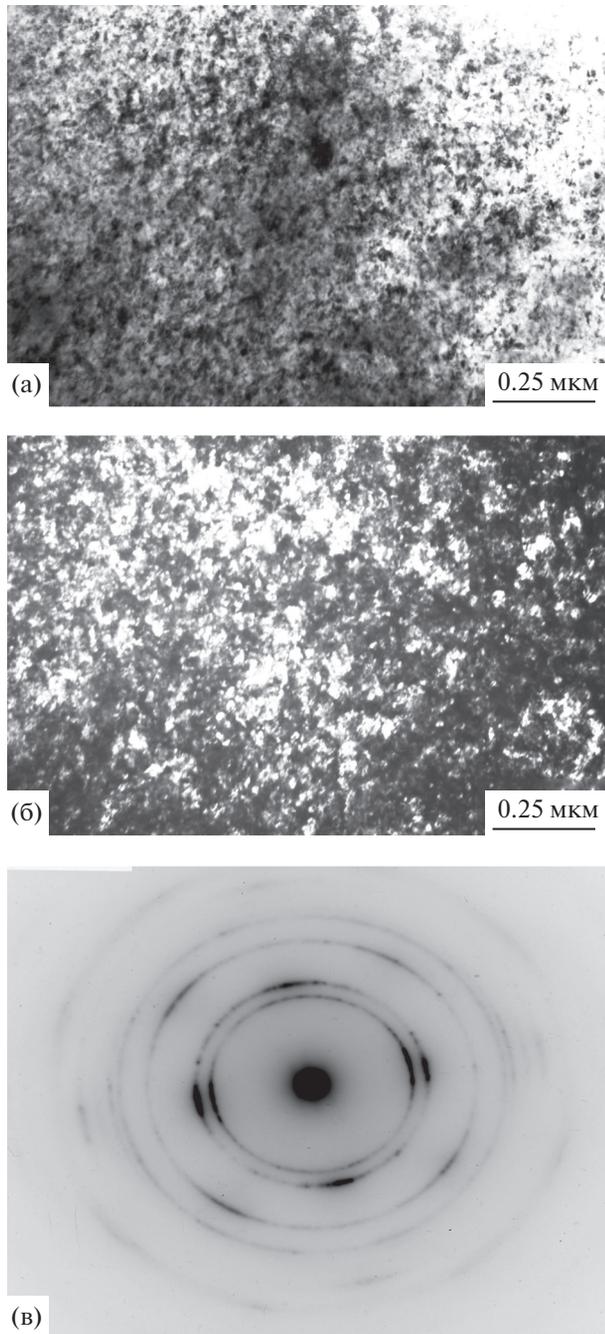


Рис. 4. Структура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига и последующей деформации кручением на $n = 2.5$ оборота под давлением 8 ГПа при комнатной температуре: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе второго кольца (200)_{ГЦК}; в – микродифракционная картина.

ким давлением наблюдается переход структуры от микрокристаллического к нанокристаллическому состоянию, снижается уровень магнитной восприимчивости образцов, при этом с увеличением степени деформации повышается микротвердость.

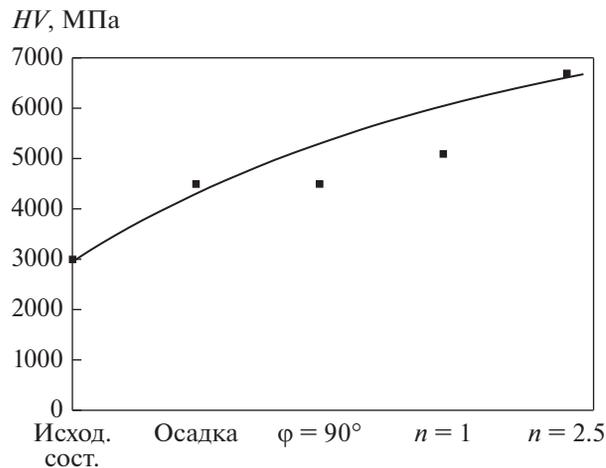


Рис. 5. Изменение микротвердости сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ в результате деформации при комнатной температуре.

Таким образом, интенсивная пластическая деформация кручением под высоким давлением 8 ГПа при комнатной температуре приводит к существенному изменению физико-механических свойств сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Структура” № АААА-А18-118020190116-6 при частичной поддержке РФФИ (грант № 16-03-00043).

Авторы благодарят Н.В. Николаеву за проведение исследований на сканирующем микроскопе, а также Е.Г. Герасимову за проведение магнитных измерений и обсуждение результатов исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Oikawa K.* Magnetic and martensitic transformations of NiMnX ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) ferromagnetic shape memory alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. № 9. P. 4358–4360.
2. *Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г.* Мартенситные превращения и магнитные свойства нестехиометрических сплавов системы Ni-Mn-In // *ФТТ.* 2014. Т. 56. № 8. С. 1583–1588.
3. *Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V.* Magnetocaloric Effect in Ni-Mn-X ($X = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) Heusler Alloys // *Phys. Metals Metallogr.* 2011. V. 112. № 13. P. 633–665.
4. *Калетина Ю.В., Счастливец В.М., Фокина Е.А.* Фазовые превращения и свойства сплава Гейслера системы Ni-Mn-In // *ПЖТФ.* 2013. Т. 39. № 6. С. 71–79.
5. *Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Счастливец В.М., Фокина Е.А., Терентьев П.Б.* Индуцированные магнитным полем мартенситные превращения в сплавах $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($0 \leq x \leq 2$) // *ФММ.* 2013. Т. 114. № 10. С. 911–918.

6. Коуров Н.И., Королев А.В., Пушин В.Г. Влияние пластической деформации кручением на теплоемкость сплава Ni_{50.5}Ti_{49.5} // ФТТ. 2012. Т. 54. № 4. С. 828–830.
7. Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Казанцев В.А., Марченкова Е.Б., Уксусников А.Н. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства сплава Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga // ФММ. 2007. Т. 103. С. 280–287.
8. Коуров Н.И., Королёв А.В., Пушин В.Г., Марченкова Е.В. Влияние мегапластической деформации кручением на теплоемкость сплава Ni₂MnGa // ФТТ. 2012. Т. 54. № 10. С. 1999–2002.
9. Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Марченков В.В., Марченкова Е.Б., Казанцев В.А. Влияние интенсивной пластической деформации кручением на свойства и структуру сплавов Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅ и Ni₅₄Mn₂₀Fe₁Ga₂₅ // ФТТ. 2011. Т. 53. № 1. С. 89–96.
10. Мусабиров И.И., Сафаров И.М., Мулюков Р.Р., Шарипов И.З., Коледов В.В. Развитие мартенситного превращения в поликристаллическом сплаве Ni₅₂Mn₂₄Ga₂₄ в результате интенсивной пластической деформации и последующей термической обработки // Письма о материалах. 2014. Т. 4. № 4. С. 265–268.
11. Мусабиров И.И., Сафаров И.М., Шарипов И.З., Мулюков Р.Р., Маширов А.В., Коледов В.В. Влияние деформационно-термической обработки поликристаллического сплава Гейслера Ni_{2.19}Fe_{0.04}Mn_{0.77}Ga на эволюцию микроструктуры и развитие мартенситного превращения // Журн. радиоэлектроники. 2015. Т. 1. С. 1–14.
12. Мусабиров И.И., Сафаров И.М., Галеев Р.М., Афоничев Д.Д., Коледов В.В., Рудской А.И., Мулюков Р.Р. Пластическая деформация сплава системы Ni–Mn–Ga методом всесторонней изотермическойковки // Mater. Phys. Mechanics. 2017. V. 33. P. 124–136.
13. Чашухина Т.И., Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Покрышкина Д.К. Деформация и динамическая рекристаллизация в меди при разной скорости деформирования в наковальнях Бриджмена // ФММ. 2011. Т. 111. № 3. С. 315–324.
14. Калетина Ю.В., Кабанова И.Г., Фролова Н.Ю., Гундырев В.М., Калетин А.Ю. Кристаллографические особенности структуры мартенсита сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ // ФТТ. 2017. Т. 59. № 10. С. 1984–1991.
15. Калетина Ю.В., Фролова Н.Ю., Гундырев В.М., Калетин А.Ю. Фазовые превращения и структура сплавов Ni–Mn–In при изменении соотношения Ni/Mn // ФТТ. 2016. Т. 58. № 8. С. 1606–1613.
16. Калетина Ю.В., Кабанов И.Г., Фролова Н.Ю., Калетин А.Ю. Кристаллографические особенности структуры мартенсита в сплаве Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ после прямого и обратного фазового превращения // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 402–406.
17. Ren J., Li H., Feng S., Zhai Q., Fu J., Luo Z., Zheng H. Giant magnetocaloric effect in a Heusler Mn₅₀Ni₄₀In₁₀ unidirectional crystal // Intermetallics. 2015. V. 65. P. 10–14.