

Влияние антифазной доменной структуры на параметр дальнего атомного порядка в сплаве Ni_3Mn со сверхструктурой $L1_2$

© Е.В. Коновалова¹, О.Б. Перевалова², Н.А. Конева³, А.И. Смирнов⁴, Э.В. Козлов³

¹ Сургутский государственный университет,
Сургут, Россия

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, Россия

³ Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Томск, Россия

⁴ Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия

E-mail: knv123@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2013 г.)

Исследована антифазная доменная структура в сплаве Ni_3Mn со сверхструктурой $L1_2$ с разным содержанием марганца. Установлено, что при отклонении состава сплава от стехиометрического на границах антифазных доменов и на границах зерен образуются оксиды марганца. С увеличением размера антифазных доменов функция распределения доменов по размерам изменяется от нормальной к логарифмически нормальной и уменьшается степень дальнего атомного порядка.

1. Введение

При изотермическом упорядочении в процессе фазового перехода $A1 \rightarrow L1_2$ начальные этапы роста антифазных доменов (АФД) контролируются высокой избыточной плотностью вакансий и вакансионных комплексов [1]. Дефекты кристаллического строения (вакансии и дислокации) в процессе упорядочивающего отжига интенсифицируют процесс упорядочения и приводят к росту АФД. В [1] были проанализированы распределения АФД по размерам для большой группы упорядоченных сплавов с разными сверхструктурами и установлены основные типы функций распределения: нормальная, близкая к δ -образной, экспоненциальная, логарифмически нормальная и распределение, близкое к равномерному. Приведенная последовательность типов распределений АФД по размерам соответствует увеличению их средних размеров и свидетельствует об увеличении энтропии доменной структуры. Свободная энергия доменной подсистемы с ростом доменов уменьшается. Поскольку антифазные границы (АФГ) представляют собой области, где нарушается дальний атомный порядок, то кажется очевидным, что уменьшение их плотности или увеличение размеров АФД должно приводить к увеличению степени дальнего атомного порядка. Интерес представляет ситуация, когда концентрация компонентов сплава не равна стехиометрической и если сплав содержит примесные атомы (кислород). Эти два момента должны замедлять процесс упорядочения атомов, так как одновременно с упорядочением атомов происходит процесс вытеснения как избыточных атомов одного из компонентов, так и атомов примеси на границы АФД с образованием вторых фаз.

2. Материалы и методы исследования

В данной работе представлены результаты исследования антифазной доменной структуры в сплаве Ni_3Mn с разной концентрацией марганца: стехиометрической (25 at.%) и превышающей стехиометрическую (27 и 30 at.%). Упорядочивающий отжиг проводился со скоростью охлаждения 5 градусов в сутки в температурном интервале 525–300°C и далее с печью до комнатной температуры. Для исследования использованы методы оптической металлографии, рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей дифракционной электронной микроскопии и растровой электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализом (МРСА).

3. Результаты и их обсуждение

Концентрация атомов марганца в твердом растворе исследуемых сплавов определялась методом МРСА. Было обнаружено, что средняя концентрация марганца в твердом растворе отличается от общего содержания марганца в сплавах (таблица). В [2] было показано, что в процессе упорядочивающего отжига в сплавах с содержанием 27 и 30 at.% Mn происходит образование оксидов. Больше всего оксидов образуется в сплаве, содержащем 30 at.% Mn. Параметр дальнего атомного порядка в этих сплавах меньше, чем в сплаве стехиометрического состава (таблица). На рис. 1 представлены темнопольные электронно-микроскопические изображения доменной структуры, полученные в рефлексах оксидных фаз MnO и MnO_2 , на которых видно, что по границам АФД в сплаве с содержанием марганца 30 и 27 at.% происходит выделение нанокристаллических

Содержание марганца в сплаве (C_{Mn}), средняя концентрация марганца в твердом растворе (C_{av}), степень дальнего атомного порядка (η) [3], средний размер АФД ($\langle D_{APD} \rangle$), параметр кристаллической решетки (a), полные среднеквадратичные смещения атомов ($\sqrt{\langle u^2 \rangle}$), средний размер зерен (d_{av})

$C_{Mn}, \text{at.}\%$	$C_{av}, \text{at.}\% \pm 1\%$	$\eta, \pm 0.02$	$\langle D_{APD} \rangle, \text{nm}$	a, nm	$\sqrt{\langle u^2 \rangle}, \text{nm}$	$\sqrt{\langle u^2 \rangle}/a, \%$	d_{av}, mkm
25	23	0.89	11	0.3583	0.0107	2.9	43
30	23	0.79	26	0.3584	0.0063	1.7	22
27	28	0.76	43	0.3596	0.0169	4.8	20

оксидных фаз. В сплаве, содержащем 30 at.% Mn, оксиды марганца образуются также на границах зерен, их размеры достигают 1–2 мкм, а общая объемная доля превышает 3% [2].

Согласно расчетам [4], возникновение сегрегаций одного из компонентов сплава на АФГ является энергетически выгодным. Поэтому в сплавах, содержащих 27 at.% и 30 at.% Mn, на АФГ происходит образование сегрегаций избыточных атомов марганца по сравнению со стехиометрическим составом. Марганец хорошо адсорбирует кислород из атмосферы [5]. Можно полагать, что в процессе упорядочивающего отжига сплавов, содержащих 27 и 30 at.% марганца, происходит также вытеснение и атомов кислорода как на границы АФД, так и на границы зерен с последующим образованием оксидов. Таким образом, увеличение концентрации марганца в твердом растворе приводит к образованию оксидов на АФГ. В работе [2] было показано, что оксидные фазы образуются на межзеренных границах. Обнаружение оксидов и на АФГ — эффект, свидетельствующий о подобии свойств этих границ.

Выделение оксидов по границам зерен влияет на средний размер зерен. Средние размеры зерен в сплавах,

содержащих 27 и 30 at.% марганца, вдвое меньше, чем в сплаве стехиометрического состава (таблица). Оксиды препятствуют миграции границ зерен и их росту в процессе длительного упорядочивающего отжига.

Рассмотрим формирование антифазной доменной структуры в сплавах с разным содержанием марганца (рис. 2). Видно, что в сплаве стехиометрического состава доменная структура относится к типу „соль–перец“ (рис. 2, *a*). Форма АФД в данном сечении близка к квадратной с расположением АФГ в плоскостях куба. Морфология доменной структуры в сплаве с содержанием марганца 30 at.% имеет особенности (рис. 2, *b*): АФД имеют вытянутую трубчатую форму вдоль направления, близкого к $\langle 200 \rangle$. В сплаве с содержанием марганца, равным 27 at.%, который характеризуется наибольшей концентрацией марганца в твердом растворе и наименьшим значением степени дальнего атомного порядка (таблица), форма АФД в данном сечении наблюдается как в виде квадрата, так и неправильного четырехугольника с криволинейными стенками (рис. 2, *c*). Отсутствие контраста на некоторых АФГ нарушает целостность картины изображения АФД. Ширина контраста изображений АФГ достигает 10 нм. Увеличение ширины контраста на АФГ в исследуемом сплаве непосредственно демонстрирует эффект их размытия. Несомненно, что эффект размытия АФГ зависит от концентрации твердого раствора. Наименьшее размытие имеет место при стехиометрическом составе сплава и нарастает по мере отклонения от него. Отличительной особенностью термических АФГ является стремление к их размытию в процессе отжига [1]. Можно предположить, что АФГ после отжига релаксируют на большое число плоскостей по обе стороны от границы.

Распределения АФД по размерам в сплавах с разным содержанием марганца приведены на рис. 3. В сплаве Ni + 25 Mn, имеющем максимальное значение степени дальнего атомного порядка ($\eta = 0.89$), распределение близко к логарифмически нормальному закону (рис. 3, *a*). Средний размер АФД в этом сплаве наименьший среди исследуемых и равен 11 нм. С понижением степени дальнего атомного порядка из-за отклонения от стехиометрии состава сплава средние размеры АФД увеличиваются. В работе [3] установлено, что в упорядоченном сплаве Ni₃Mn с уменьшением степени дальнего атомного порядка величина полных среднеквадратичных смещений атомов и микроискажений кристаллической

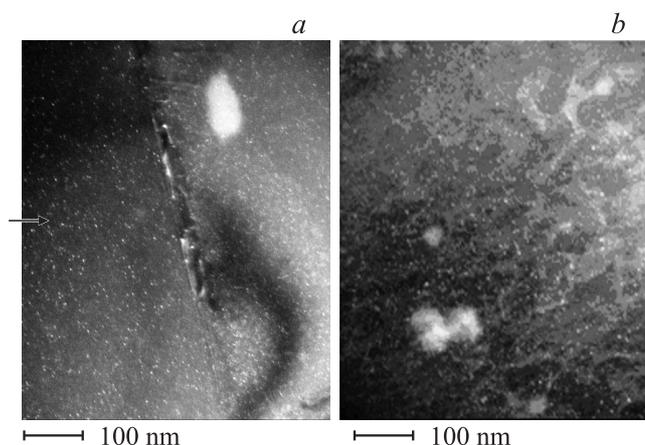


Рис. 1. Электронно-микроскопические темнопольные изображения доменной структуры в рефлексах оксидов (200) MnO (*a*) и (111) MnO₂ (*b*), нанокристаллические частицы которых расположены по границам АФД, в сплавах с разным содержанием марганца: *a*) 30 at.%; *b*) 27 at.% (стрелкой указан один из АФД, по границам которого располагаются частицы фазы MnO).

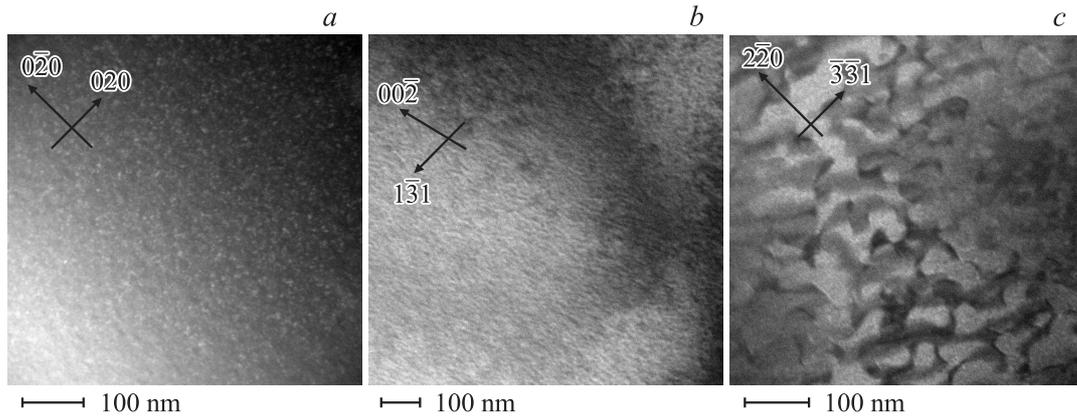


Рис. 2. Темнопольные изображения антифазной доменной структуры в сверхструктурных рефлексах в сплаве Ni₃Mn с разным содержанием марганца: *a*) 25 at.% в рефлексе (010); *b*) 30 at.% в рефлексе (001), *c*) 27 at.% в рефлексе (110).

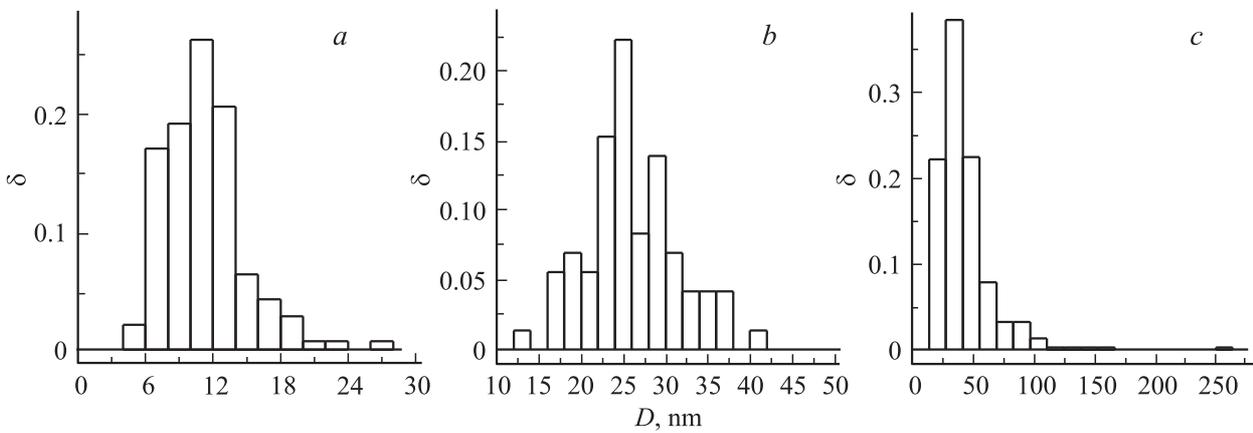


Рис. 3. Распределения по размерам АФД в сплаве Ni₃Mn с разным содержанием марганца (at.%): *a*) 25; *b*) 30; *c*) 27. Распределения δ - D близки к логарифмически нормальному на рис. (*a*, *c*) и к нормальному (*b*).

решетки увеличивается. Это должно приводить к увеличению скорости диффузии в сплаве [6] и соответственно росту АФД.

В сплаве Ni + 30 at.% Mn наблюдается распределение АФД, близкое к нормальному (рис. 3, *b*). Средние размеры АФД в этом сплаве составляют 26 nm. В сплаве Ni₃Mn, содержащем 27 at.% марганца (рис. 3, *c*), функция распределения $\delta - D_{APD}$ становится логарифмически нормальной, а средние размеры АФД увеличиваются до 43 nm. В твердом растворе этого сплава наблюдается максимальное отклонение от стехиометрии, а параметр дальнего атомного порядка имеет минимальное значение среди исследуемых сплавов.

В [1] установлено, что доменная структура является устойчивой в том случае, когда функция распределения АФД по размерам близка к нормальному закону распределения и средний размер АФД составляет около 20 nm. Отметим, что сплав с содержанием 30 at.% Mn имеет минимальное значение полных среднеквадратичных смещений атомов (таблица). Отношение смещений к параметру кристаллической решетки в этом сплаве

не превышает 2%. Этот факт позволяет сделать вывод, что кристаллическая решетка в сплаве с содержанием 30 at.% Mn наиболее устойчива среди исследуемых сплавов. Следовательно, сплав Ni + 30 at.% Mn ($\eta = 0.89$) со средним размером АФД, равным 26 nm, и нормальным распределением АФД по размерам имеет наиболее стабильную доменную структуру среди исследуемых сплавов.

На рис. 4. представлена зависимость интегральной степени дальнего атомного порядка от размера АФД в упорядоченном сплаве Ni₃Mn с разным содержанием марганца. Видно, что с увеличением средних размеров АФД происходит уменьшение степени дальнего атомного порядка. Очевидно, что увеличение размеров доменов в сплаве, содержащем 27 at.% Mn, происходит вследствие уменьшения степени дальнего порядка, которая в свою очередь определяется отклонением от стехиометрической концентрации твердого раствора. Если избыточного над стехиометрическим составом марганца достаточно для образования оксидов, то в твердом растворе устанавливается концентрация марганца, близкая

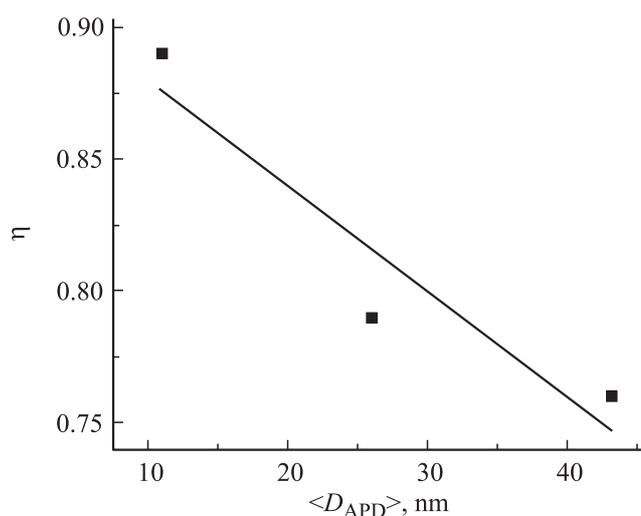


Рис. 4. Зависимость интегральной степени дальнего атомного порядка от среднего размера АФД в упорядоченном сплаве Ni₃Mn с разным содержанием марганца.

к стехиометрической (сплав с содержанием 30 at.% Mn). Сплав Ni₃Mn относится к упорядочивающимся сплавам с медленной кинетикой [1]. В сплавах с содержанием марганца, не равным стехиометрическому, процесс атомного упорядочения замедляется из-за образования оксидных фаз по границам АФД, что приводит к уменьшению степени дальнего атомного порядка.

4. Заключение

Таким образом, в сплавах Ni + 27 at.% Mn и Ni + 30 at.% Mn с наибольшим отклонением от стехиометрии образование оксидов происходит как в процессе выплавки сплава, так и при упорядочивающем отжиге, когда на границы АФГ вытесняются избыточные атомы марганца и кислорода. Уменьшение степени дальнего атомного порядка обусловлено как отклонением от стехиометрии состава сплава, так и размытием АФГ.

Список литературы

- [1] С.В. Старенченко, Э.В. Козлов, В.А. Старенченко. Закономерности термического фазового перехода порядок–беспорядок в сплавах со сверхструктурами $L1_2$, $L1_2(M)$, $L1_2(MM)$, $D1_a$. Изд-во науч.-техн. лит. Томск. (2007). 265 с.
- [2] Е.В. Коновалова, О.Б. Перевалова, Н.А. Конева, А.С. Тайлашев, Э.В. Козлов. *Фундамент. пробл. соврем. материаловедения* **8**, 105 (2011).
- [3] Е.В. Коновалова, О.Б. Перевалова, Н.А. Конева, Э.В. Козлов. *Фундамент. пробл. соврем. материаловедения* **10**, 149 (2013).
- [4] Э.В. Козлов, Л.Е. Попов. *ФММ* **18**, 939 (1964).
- [5] Б.Б. Винокур, В.Л. Пилюшенко, О.Г. Касаткин. Структура конструкционной легированной стали. *Металлургия*, М. (1983). 216 с.
- [6] В. Зайт. *Диффузия в металлах*. ИЛ, М. (1958). 381 с.