

05

## Влияние термоциклической обработки на структуру и свойства сплавов на основе Ni—Mn—In

© Ю.В. Калетина, Е.Д. Ефимова, Е.Г. Герасимов, А.Ю. Калетин

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
620137 Екатеринбург, Россия  
e-mail: kaletina@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 18 мая 2016 г.)

Обсуждены результаты исследования структуры и свойств трехкомпонентных сплавов  $Ni_{47-x}Mn_{42+x}In_{11}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) после термоциклической обработки. Показано, что после многократных циклов нагрева и глубокого охлаждения наблюдаются изменение формы границ зерен и повышение микротвердости. Термоциклическая обработка не вызывает существенного изменения магнитной восприимчивости исследованных сплавов.

Исследования ферромагнитных сплавов на основе системы Ni—Mn—In, проявляющих аномальные физические свойства в области фазовых переходов, вызывают в последние годы неослабевающий интерес [1–7]. В этих сплавах обнаружен целый ряд эффектов (памяти формы, магнетокалорический, большое магнетосопротивление и другие), которые делают их перспективными для применения в различных устройствах современной техники. Однако практическое использование сплавов Гейслера в качестве магнитоуправляемых устройств ограничено присущей им хрупкостью при реализации циклов мартенситных превращений, в результате чего может быть снижена термоциклическая долговечность.

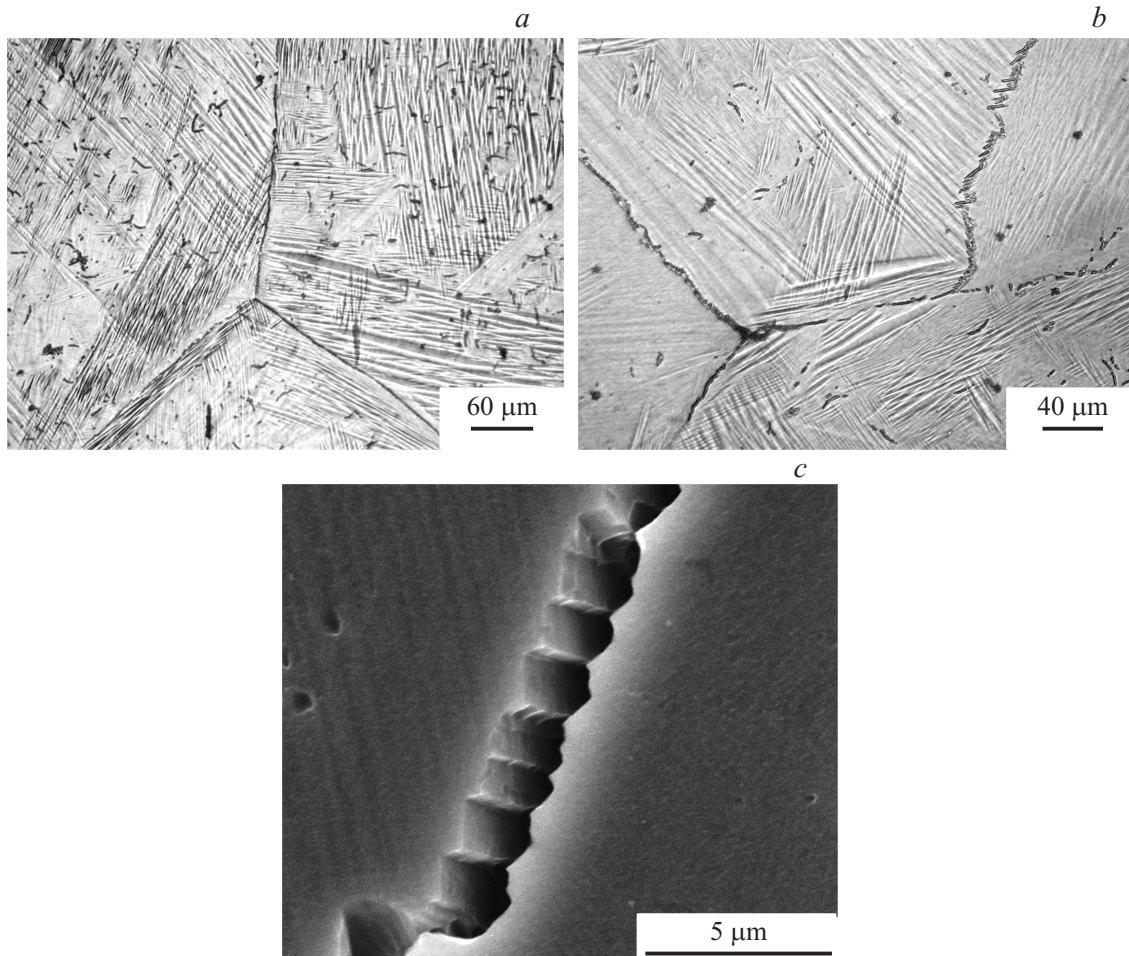
Различного рода внешние воздействия: температура, магнитное поле, давление оказывают влияние на мартенситное превращение и физические свойства ферромагнитных сплавов. В работах [4,8] нами было показано существенное влияние внешнего магнитного поля на смещение температуры мартенситного превращения в сплавах Ni—Mn—In при замещении атомов никеля атомами марганца. Были исследованы магнитные и транспортные свойства этой системы сплавов [9]. В литературе приводятся только отдельные работы, касающиеся термоциклической обработки сплавов, например, таких как Ti—Ni, Cu—Al—Ni—Mn—B,  $Ni_{45}Co_5Mn_{38}Sb_{12}$  [10–12]. Поскольку ферромагнитные сплавы в технологических устройствах часто подвергаются знакопеременным термическим воздействиям, целью настоящей работы являлось исследование влияния термоциклической обработки на структуру и свойства нестехиометрических сплавов Гейслера на основе системы Ni—Mn—In.

Исследовали трехкомпонентные сплавы семейства  $Ni_{47-x}Mn_{42+x}In_{11}$  (где  $x$  изменяется от 0 до 2). Сплавы были выплавлены методом электродуговой плавки в атмосфере аргона. После выплавки сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 1123 К в течение 24 h с последующим охлаждением с печью, а затем из них вырезали образцы для термообработки. После отжига проводили термоциклическую обработку — нагрев до температуры 473 К, выдержка в течение

10 min, охлаждение до температуры жидкого азота (77 К) с выдержкой в течение 30 min. Количество циклов нагрев-охлаждение варьировалось от 1 до 20.

Структурные исследования выполнены на оптическом микроскопе „Neophot-30“ на шлифах после травления. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 с локальным микрорентгеноспектральным анализом в отделе электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН. Измерения микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0.5 Н. Измерения амплитудной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}$  проводили в диапазоне температур 78–350 К в переменном магнитном поле, синусоидально изменяющемся с частотой 80 Hz и амплитудой 8 Oe.

Все исследуемые сплавы при температурах выше 350 К имеют кубическую кристаллическую структуру типа  $L2_1$  [7,13]. После отжига при 1123 К в течение 24 h и последующего охлаждения до комнатной температуры микроструктура всех исследованных сплавов поликристаллическая, как правило с ровными границами исходных крупных зерен. При охлаждении во всех сплавах наблюдается магнитный переход высокотемпературной  $L2_1$ -фазы из парамагнитного в ферромагнитное состояние, температура перехода не зависит от состава сплава. Затем происходит мартенситное превращение, которое сопровождается изменением кристаллической решетки и микроструктуры. Дилатометрические, магнитные и структурные исследования, выполненные нами ранее, показали, что с изменением соотношения никеля и марганца в системе Ni—Mn—In температурный интервал мартенситного превращения изменяется [7]. Температура мартенситного перехода понижается с 300 до 212 К с уменьшением содержания марганца с 44 до 42 ат.% при неизменном содержании индия. В сплаве  $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$  температура мартенситного превращения близка к комнатной и температуре магнитного перехода. В двух других сплавах при замещении атомов никеля атомами марганца температуры магнитного и мартенситного превращений не совпадают.

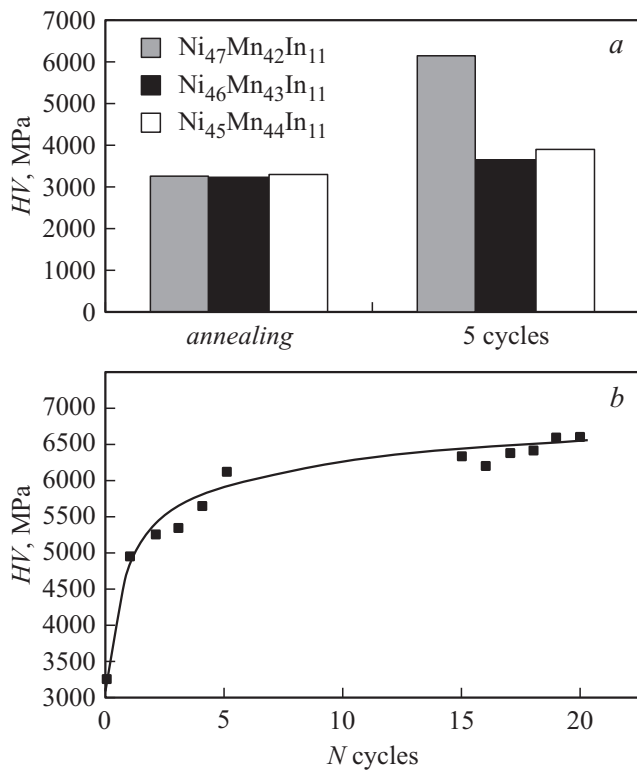


**Рис. 1.** Микроструктура сплава  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$  после отжига (*a*) и последующей термоциклической обработки после 10 (*b*) и 20 (*c*) циклов нагрева и охлаждения: *a, b* — оптическая металлография; *c* — электронно-микроскопическое изображение.

После отжига при комнатной температуре структура сплава  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$  состоит из  $L2_1$ -фазы и мартенсита. Мартенситные кристаллы часто сгруппированы в пакеты, состоящие как из тонких, так и более широких пластинчатых кристаллов (рис. 1, *a*). Металлографические и электронно-микроскопические исследования показали, что внутри пакетов тонкие мартенситные пластины с плоскими границами разделов располагаются преимущественно параллельно друг другу. Ширина пластин мартенсита составляет от 300 нм до 2.0–2.7  $\mu\text{m}$ . Пакеты разориентированы друг относительно друга на углы 60 или 120° (рис. 1). Выявлены кристаллы мартенсита клиновидной формы. Каждый кристалл состоит из двух частей, разделенных плоской границей, и имеет две растущие грани. В процессе роста форма кристаллов обычно сохраняется до тех пор, пока они не встретят препятствие — какой-либо дефект, границу зерна или другой кристалл. Такая игольчатая или клиновидная форма мартенситных кристаллов, по-видимому, обусловлена условиями превращения, протекающего в среде с высокими упругими свойствами.

После термоциклической обработки сплава  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$  в структуре наряду с высокотемпературной фазой  $L2_1$  наблюдали кристаллы мартенсита разной формы. При этом заметно изменяется строение границ зерен (рис. 1, *b, c*). Границы зерен частично становятся неровными, извилистыми и зубчатыми. Электронно-микроскопические исследования показали, что мартенситные кристаллы выходят на границу зерна. Уровень напряжений возрастает, граница деформируется и принимает форму ступенек (рис. 1, *c*). Следует отметить, что уровень напряжений тем больше, чем больше термических циклов испытывает образец. С увеличением числа циклов нагрева и охлаждения ступенчатых границ становится больше.

Была измерена микротвердость после отжига и термоциклической обработки. После отжига уровень микротвердости сплавов составил 3200–3300 МПа. После термоциклирования от 1 до 5 циклов нагрева и охлаждения уровень микротвердости для сплава  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{43}\text{In}_{11}$  мало изменился и составил порядка 3600 МПа, а для сплава  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44}\text{In}_{11}$  — 4000 МПа (рис. 2, *a*). В сплаве  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$  микротвердость повышается с ростом



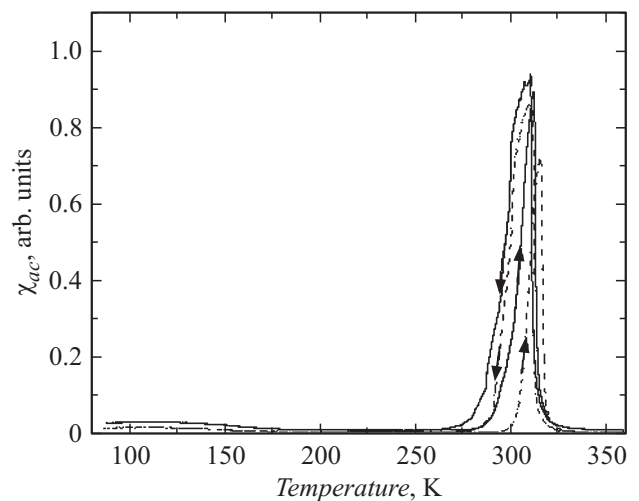
**Рис. 2.** Микротвердость исследуемых сплавов после отжига и после 5 циклов нагрева и охлаждения (а) и зависимость микротвердости сплава Ni<sub>47</sub>Mn<sub>42</sub>In<sub>11</sub> от количества циклов нагрева и охлаждения (b).

числа термических циклов и достигает 6500 МПа после 20 циклов (рис. 2, b). Таким образом, уровень прочности сплава Ni<sub>47</sub>Mn<sub>42</sub>In<sub>11</sub> после термоциклической обработки (до 20 циклов) превышает уровень прочности двух других сплавов. Возможная причина различия микротвердости сплавов связана с разным положением температуры мартенситного перехода. С увеличением числа циклов охлаждения и нагрева наблюдали значительный прирост микротвердости в сплаве Ni<sub>47</sub>Mn<sub>42</sub>In<sub>11</sub>, температура магнитного перехода которого близка к температуре мартенситного превращения. По-видимому, такое повышение микротвердости в данном сплаве может быть связано с фазовым наклепом при многократном прямом и обратном мартенситных превращениях. Появление зубчатых границ зерен после термоциклической обработки с одновременным повышением микротвердости приводит к охрупчиванию сплава.

Было проведено сравнение магнитных свойств сплавов в отожженном состоянии и после термоциклической обработки. Для этого были измерены температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}(T)$ , при охлаждении и нагреве для сплава Ni<sub>47</sub>Mn<sub>42</sub>In<sub>11</sub> после отжига (сплошная линия) и последующей термоциклической (20 циклов) обработки (штриховая линия) (рис. 3). На зависимости  $\chi_{ac}(T)$  при охлаждении сплавов от 350 К наблюдается резкое увеличение магнитной восприимчивости, соответствующее

температуре Кюри аустенита  $T_{CA} \approx 310$  К. При дальнейшем охлаждении в сплавах происходит структурное мартенситное превращение, сопровождающееся резким уменьшением значения  $\chi_{ac}$  до 0 и существованием температурного гистерезиса, характерного для фазовых переходов первого рода. Затем в области более низких температур при критической температуре  $\approx 150$  К на зависимости  $\chi_{ac}(T)$  наблюдается аномалия, связанная с изменением магнитного состояния мартенсита. Термоциклическая обработка (20 циклов) практически не приводит к изменению уровня магнитной восприимчивости сплава. Наблюдается хорошее совпадение кривых  $\chi_{ac}(T)$  как по характеру изменения амплитудной магнитной восприимчивости от температуры, так и по абсолютным значениям критических температур. Сдвиг аномальных изменений магнитной восприимчивости по шкале температур составляет 1–3 К.

Таким образом, проведенные исследования по влиянию многократных циклов нагрева (в область существования парамагнитной  $L2_1$ -фазы) и охлаждения (до температуры жидкого азота) на структуру и свойства нестехиометрических сплавов Ni<sub>47-x</sub>Mn<sub>42+x</sub>In<sub>11</sub> ( $0 \leq x \leq 2$ ). Установлено, что с увеличением числа циклов нагрева и охлаждения уровень микротвердости сплава Ni<sub>47</sub>Mn<sub>42</sub>In<sub>11</sub> существенно повышается по сравнению с микротвердостью двух других сплавов Ni<sub>45</sub>Mn<sub>44</sub>In<sub>11</sub> и Ni<sub>46</sub>Mn<sub>43</sub>In<sub>11</sub>. Заметное увеличение микротвердости наблюдается в сплаве Ni<sub>47</sub>Mn<sub>42</sub>In<sub>11</sub> с близкими к комнатной температурами магнитного перехода и мартенситного превращения. После термоциклической обработки в структуре сплава Ni<sub>47</sub>Mn<sub>42</sub>In<sub>11</sub> мартенситные кристаллы деформируют границы зерен, что приводит к появлению их зубчатости и охрупчиванию сплава. Уровень намагниченности исследованных сплавов после термоциклической обработки практически не изменяется.



**Рис. 3.** Температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}(T)$ , измеренные при охлаждении и нагреве для сплава Ni<sub>47</sub>Mn<sub>42</sub>In<sub>11</sub> после отжига (сплошная линия) и последующей термоциклической (20 циклов) обработки (штриховая линия).

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Структура“, № 01201463331) при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-03-00043 А).

## Список литературы

- [1] *Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Oikawa K.* // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. N 9. P. 4358–4360.
- [2] *Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Manosa L., Planes A.* // Nat. Mater. 2005. N 4. P. 450–454.
- [3] *Ito W., Imano Y., Kainuma R., Sutou Y., Oikawa K., Ishida K.* // Metallurgical And Materials Trans. A. 2007. Vol. 38A. P. 759–766.
- [4] *Калетина Ю.В., Счастливцев В.М., Королев А.В., Фокина Е.А.* // ФММ. 2012. Т. 113. № 11. С. 1086–1092.
- [5] *Калетина Ю.В., Счастливцев В.М., Фокина Е.А.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 11. С. 71–79.
- [6] *Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Счастливцев В.М., Фокина Е.А., Терентьев П.Б.* // ФММ. 2013. Т. 114. Вып. 10. С. 911–918.
- [7] *Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г.* // ФТТ. 2014. № 8. С. 1583–1588.
- [8] *Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А., Казанцев В.А.* // ФММ. 2011. Т. 112. № 1. С. 64–74.
- [9] *Emelyanova S.M., Marchenkov V.V., Belozeroва K.A., Patrakov E.I., Wang R.L., Xiao H.B., Yang C.P., Weber H.W., Sauerzopf F., Kaletina Yu.V.* // Sol. Stat. Phenomena. 2015. Vol. 233–234. P. 233–237.
- [10] *Miyazaki S., Igo Y., Otsuka K.* // Acta Metallurgica. 1986. Vol. 34. N 10. P. 2045–2051.
- [11] *Font J., Muntasell J., Pons J., Cesari E.* // J. Mater. Res. 1997. Vol. 12. N 9. P. 2288–2297.
- [12] *Nayak A.K., Suresh K.G., Nigam A.K.* // Acta Mater. 2011. Vol. 59. P. 3304–3312.
- [13] *Варлимонт Х., Дилей Л.* Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. Пер. с англ. М.: Наука, 1980. 208 с.