

УДК 669.245 : 621.039

НЕЙТРОННЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ В ИССЛЕДОВАНИЯХ БЕЗДИФФУЗИОННЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЛАВАХ С ЗАПОМИНАНИЕМ ФОРМЫ

Г. В. Маркова, Д. М. Левин

Тульский государственный университет, Тула, Россия

Приведены характеристики сплавов с памятью формы. Рассмотрена физическая основа процесса изменения формы. Описано структурообразование высокомарганцевых сплавов системы Mn–Cu с памятью формы. Показана роль нейтронного анализа в исследованиях структурных превращений в сплавах Mn–Cu. На основе результатов измерения температурных зависимостей внутреннего трения в магнитных полях разной напряженности высказано предположение о наличии магнитного вклада в предпереходные аномалии в сплавах Mn–Cu. Показаны перспективы применения нейтронного анализа в исследованиях сплавов с памятью формы вообще и, в частности, в марганцево-медных сплавах.

The characteristics of alloys with the shape memory effect are presented. The physical nature of the process of a change in the shape is examined. The structure of the high-manganese alloys of Mn–Cu system with the shape memory is described. The role of neutron analysis in studies of structural transformations in Mn–Cu alloys is shown. On the basis of the results of measuring the temperature dependences of internal friction in the magnetic fields of different magnetizing force, the presence of the magnetic contribution to the pretransition anomalies in Mn–Cu alloys is assumed. The prospects of applying the neutron analysis in studies of alloys with the memory of form generally and, in particular, in the Mn–Cu alloys are shown.

*Памяти д-ра физ.-мат. наук, профессора
Валерия Афанасьевича Удовенко*

Среди новых современных материалов выделяется группа сплавов с запоминанием формы, создающих возможности новых нестандартных технических решений. Сплавы характеризуются уникальным деформационным поведением при изменении температуры. Наиболее простой вариант реализации памяти формы — односторонний эффект запоминания формы (ЭЗФ) — когда сплавы, деформированные при низкой температуре (в мартенситном состоянии), восстанавливают при нагреве ту форму, которую они имели ранее при высокой температуре (рис. 1). Степень восстановления зависит от величины задающей предварительной деформации и от механизма деформирования в конкретном сплаве. Если предварительная деформация не превышает некоторой критической величины ($\varepsilon_{кр}$, $\gamma_{кр}$), а процесс деформирования идет по механизму обратимого двойникования, то возможно полное формовосстановление. При больших значениях предварительной деформации, когда включается и механизм необратимого скольжения, восстанавливается только часть деформации.

Физической основой эффекта запоминания формы является бездиффузионный фазовый переход — термоупругое мартенситное превращение, которое относится к фазовым переходам первого рода, проявляющим признаки переходов второго рода. Эти превращения характеризуются обратимостью, небольшим гистерезисом, сопровождаются изменением фактора анизотропии упругих констант и рядом других особенностей. Образующаяся фаза — мартенсит — имеет сложную иерархическую двойниковую структуру. К настоящему времени известно более 50 сплавов, обладающих свойством памяти формы [1]. Параметры эффекта некоторых сплавов приведены в таблице.

Большинство сплавов представляют собой промежуточные фазы и относятся к электронным фазам. Для таких материалов характерно резкое изменение температур превращения в зависимости от состава. Так, при изменении содержания никеля в интерметаллиде NiTi на 0,1 ат. % точка перехода может измениться более чем на 20 °С, что осложняет промышленное получение сплавов с заданным комплексом свойств и температурами проявления эффекта. Интерметаллиды, как правило, обладают высокой твердостью и высокой хрупкостью, обусловленной природой и электронным строением фаз.

Некоторые сплавы, в частности высокомарганцевые сплавы системы Mn–Cu, избавлены от таких негативных качеств. Пик интереса к этим сплавам приходится на конец 60-х–80-е годы прошлого века, когда были обнаружены уникальные свойства сплавов —

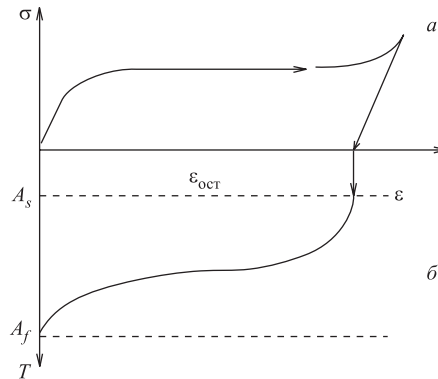


Рис. 1. Деформационное поведение сплавов с памятью формы: кривая $\sigma(\epsilon)$ в мартенситном состоянии (а) и с возвратом деформации при нагреве (б)

Состав и свойства некоторых сплавов с эффектом запоминания формы

| Система | Состав | Температура начала МП, M_s , К | Температурный гистерезис, К | Степень восстановления формы, % |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Ag–Cd | 44–49 ат. % Cd | 80–220 | 15 | — |
| Au–Cd | 46,5–50 ат. % Cd | 300–370 | 15 | — |
| Cu–Al–Ni | 14–14,5 ат. % Al; 3–4,5 ат. % Ni | 130–370 | 35 | — |
| Cu–Zn–Al | 45–47 ат. % Zn; 23–28 ат. % Al | 80–310 | 6 | — |
| Cu–Sn | 15 ат. % Sn | 150–300 | — | — |
| Cu–Zn | 38,5–41,5 ат. % Zn | 90–260 | 10 | — |
| In–Tl | 18–23 ат. % Tl | 330–370 | 4 | — |
| Ni–Al | 35–38 ат. % Al | 250–380 | до 50 | 10 ($\epsilon = 3,7\%$) |
| Ti–Ni | 49–51 ат. % Ni | 220–370 | 30 | до 100 ($\gamma \leq 11\%$) |
| Fe–Pt | ~ 25 ат. % Pt | 140 | 4 | — |
| Fe–Pd | ~ 30 ат. % Pd | 170 | — | — |
| Mn–Cu | 5–55 ат. % Cu | 170–470 | до 40 | 70 ($\gamma = 2,5\%$) |
| Mn–Cu–X | 80 ат. % Mn, 3 ат. % (Ni или Cr) | 390–410 | 5–15 | 70 ($\gamma = 2,5\%$) |
| Mn–Ni | 14 ат. % Ni | — | — | 50–60 от $\epsilon_{исх}$ |
| Ta–Ru | — | 1670 | — | 38 ($\epsilon = 4\%$) |

сочетание чрезвычайно высокой для металлических систем демпфирующей способности ($\psi \leq 48\%$) и механических свойств на уровне неупрочненных сталей. В то же время была обнаружена способность сплавов к обратимому формоизменению. Закономерности формирования структуры сплавов изучались во многих научных центрах СССР, Японии, США. В отечественной металлофизике основной вклад в изучение структурообразования сплавов системы Mn–Cu внесен научным коллективом Института металлофизики ЦНИИЧМ им. И. П. Бардина под руководством д-ра физ.-мат. наук Е. З. Винтайкина и д-ра физ.-мат. наук В. А. Удовенко. Основные результаты были получены именно в этот период, однако полная картина превращения в сплавах так и не была воссоздана.

Сплавы системы Mn–Cu отличаются весьма сложным структурообразованием. Марганец имеет четыре кристаллические модификации. Медь практически не растворяется в α - и β -Mn, но образует ряд непрерывных твердых растворов с γ -Mn в определенном температурно-концентрационном диапазоне (рис. 2).

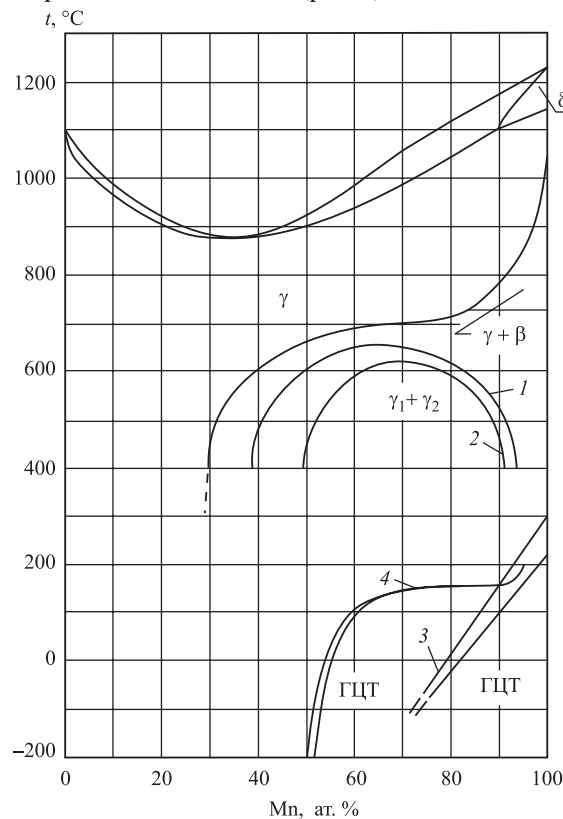


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Cu–Mn с метастабильной областью расслоения (1 — эксперимент; 2 — расчет). Температуры ГЦК \leftrightarrow ГЦТ превращения в закаленных сплавах (3) и сплавах, состаренных до метастабильного равновесия (4) при 673 К

При нагреве до температуры существования стабильного γ -твердого раствора с границей кубической решеткой и последующем охлаждении даже с небольшими скоростями в сплавах с содержанием марганца более 80 ат. % происходит бездиффу-

зионное превращение, заключающееся в перестройке решетки ГЦК \rightarrow ГЦТ ($c/a < 1$). Температура перехода определяется составом сплава и интенсивно возрастает с повышением содержания марганца. Превращение характеризуется весьма малым объемным эффектом, небольшим гистерезисом и обладает признаками термоупругого перехода. Изменение типа решетки сопровождается также и магнитным превращением «парамагнетик–антиферромагнетик». В высокомарганцевых сплавах температура магнитного перехода T_N совпадает с точкой структурного превращения M_S [2]. Такое комплексное превращение в публикациях последних лет получило наименование «магнитоструктурного». Вопрос о взаимосвязи и возможном приоритете какого-либо превращения до настоящего времени остается открытым. Одна из точек зрения подразумевает, что при охлаждении вначале происходит магнитное упорядочение, вызывающее начальное тетрагональное искажение решетки — порядка 10^{-6} , а затем развивается структурное превращение, приводящее к более значительному искажению решетки — до 10^{-2} . При этом магнитный переход является как бы «триггером» для структурного превращения [3].

В сплавах, содержащих более 40 ат. % марганца, при температурах ниже ~ 600 °С была обнаружена метастабильная область расслоения исходного γ -твердого раствора на обогащенные и обедненные марганцем зоны. Расслоение происходит по спинодальному механизму. Старение в области спинодального распада приводит к формированию модулированной структуры, представляющей закономерно располагающиеся в объеме области с разной концентрацией марганца. В результате такой обработки магнитоструктурное превращение, а следовательно, и высокая демпфирующая способность и ЭЗФ наблюдаются в широком концентрационном диапазоне сплавов — от ~ 50 до 95 ат. % Mn.

Таким образом, магнитоструктурное превращение в высокомарганцевых сплавах системы Mn–Cu сопровождается глобальным изменением структуры на всех уровнях — электронном, дислокационном, микроструктурном. Анализу данного превращения посвящено достаточно много работ, в которых для исследования были применены многие методики: рентгеноструктурный и нейтронографический анализ, оптическая и электронная микроскопия, дилатометрический, дюриметрический и калориметрический анализ, механическая спектроскопия и др. Одной из самых информативных методик явился нейтронный анализ, использованный для изучения практически всех этапов структурообразования сплавов. Приведем некоторые наиболее существенные результаты, полученные этим методом.

Как было отмечено ранее, важнейшей характеристикой сплавов является температура магнитоструктурного превращения, которая зависит от состава сплава и от его термической обработки. С помощью нейтронографического анализа по температурным зависимостям антиферромагнитного отражения (110) были определены температуры Нееля в закаленных и состаренных сплавах разного состава (рис. 3) [2]. Расширение концентрационной области антиферромагнитного упорядочения после старения было связано авторами с расслоением исходного γ -твердого раствора. Данные дифракционного анализа показали, что после выдержки при температуре выше 470 К структура сплава представляет собой неоднородный твердый раствор, в котором обогащенные области содержат около 95 ат. % Mn, а обедненные — около 37 ат. % Mn.

Метод малоуглового рассеяния нейтронов позволил экспериментально определить границы области расслоения на диаграмме состояния сплавов Mn–Cu (рис. 2) [4]. Для этого было исследовано изменение спектра малоуглового рассеяния нейтронов при повы-

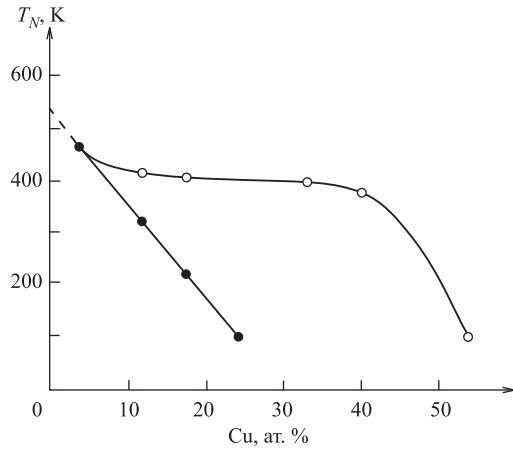


Рис. 3. Концентрационная зависимость температур Нееля сплавов Mn–Cu: ● — закаленные сплавы; ○ — сплавы, состаренные при 673 К в течение 20 ч

жужочного метастабильного равновесия, при котором сосуществуют две изоморфные фазы с ГЦК-структурой, состав которых отвечает границам метастабильной области расслоения.

шении температуры на образцах состаренных сплавов Mn–Cu с содержанием марганца от 35 до 95 ат.%. Одновременно с возрастанием малоуглового рассеяния нейтронов при старении наблюдали и рост интенсивности основных брэгговских рефлексов (рис. 4), что также связано с процессом расслоения твердого раствора.

Нейтронный анализ использован и при исследовании кинетики спиновального распада [5]. При увеличении продолжительности старения при $T = 673$ К происходит увеличение интенсивности отражений типа (111) и (200) (рис. 4). На начальных стадиях старения наблюдается быстрый рост интенсивности, свидетельствующий о возрастании концентрационной неоднородности сплава. После 30 ч отжига рост интенсивности прекращается, что свидетельствует о наступлении промежуточного метастабильного равновесия, при котором сосуществуют две изоморфные фазы с ГЦК-структурой, состав которых отвечает границам метастабильной области расслоения.

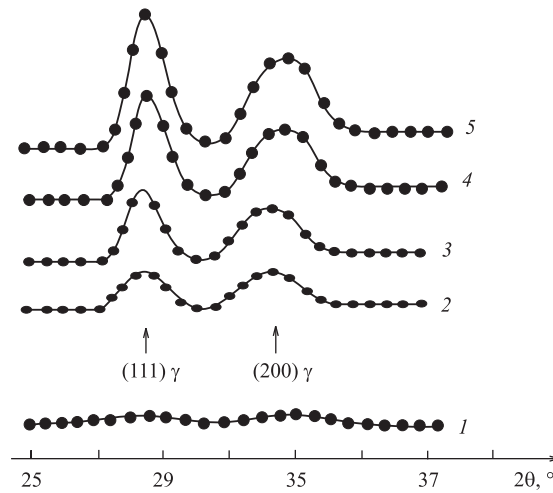


Рис. 4. Нейтронограммы основных отражений сплава с 66 ат.% Mn после старения при 673 К; 1 — закалка; 2 — старение 3 ч; 3 — 15 ч; 4 — 45 ч; 5 — 100 ч

По уширению основных отражений были оценены размеры концентрационных неоднородностей в сплаве с 75 ат.% Mn после старения в течение 100 ч [5]. Показано, что области с разным содержанием марганца имеют сферическую форму, а их размер составляет в этом случае около 7 нм. В то же время полуширина сверхструктурных

магнитных отражений (110) и (210) в закаленном и состаренном сплаве одинакова, что свидетельствует о неизменности размеров областей антиферромагнитного упорядочения при термической обработке. Оценка величины антиферромагнитного домена дала значение ≈ 70 нм. Таким образом, области магнитного когерентного упорядочения включают в себя множество областей, обедненных и обогащенных марганцем [2]. Кроме того, было установлено, что на температурной зависимости интенсивности антиферромагнитного отражения (110) как в закаленном, так и в состаренном состоянии сплавов не наблюдается точка перегиба (рис. 5). Это свидетельствует о единой температуре Нееля в обогащенных и обедненных марганцем областях. Следовательно, установление антиферромагнитного порядка сопровождается тотальным тетрагональным искажением решетки. На основании полученных данных авторами была высказана гипотеза о механизме развития превращения в состаренных сплавах. При охлаждении из температурно-концентрационной области спинодального распада превращение начинается в обогащенных марганцем областях, для которых точка магнитоструктурного перехода высока (рис. 2). В условиях сохранения когерентной связи между обедненными и обогащенными марганцем областями мартенситный сдвиг, начинаясь в обогащенных зонах, распространяется и на обедненные. Возникающая при этом «наведенная» тетрагональность способствует возникновению антиферромагнитного порядка во всем объеме сплава.

Таким образом, применение метода нейтронографии дало возможность получить важнейшие результаты, позволяющие представить общую картину сложного магнитоструктурного превращения в высокомарганцевых сплавах системы Mn–Cu. Означает ли это, что нейтронографический анализ исчерпал себя как метод исследования этих сплавов? Совсем нет. Прежде всего, со времени проведения исследований методика нейтронографического анализа стала более точной, и даже простое повторение экспериментов позволит получить новые данные о превращении. Кроме того, некоторые этапы превращения остались малоизученными. Так, мало исследовано весьма важное состояние системы, предшествующее превращению, когда получают развитие предпереходные явления.

Из литературы известно, что фазовые переходы, особенно существенно второго рода, предваряются физическими и структурными аномалиями. Современные представления о природе предпереходных явлений [6] заключаются в том, что в определенной области температур уменьшается устойчивость исходной фазы и начинается постепенная ее подготовка к переходу в другую, энергетически более выгодную структуру. Это проявляется, в частности, в нарастании смещений атомов определенного типа. Возмущения, распространяясь в ограниченном микрообъеме, вызывают изменение симметрии решетки. Такое предмартенситное состояние неустойчивости в научной литературе связывается с ближним порядком смещений атомов (БПС). По мере понижения температуры и нарастания

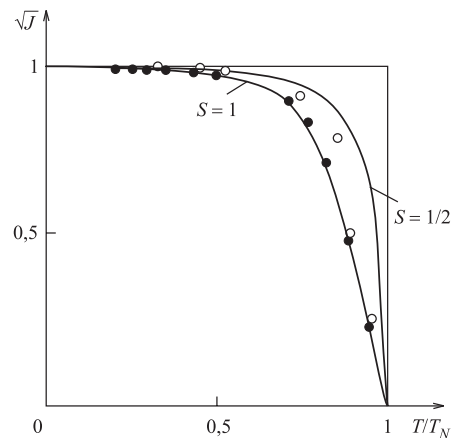


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности антиферромагнитного отражения (110): ● — закаленный сплав с 85 ат. % Mn; ○ — отпущенный сплав с 66 ат. % Mn

смещений БПС меняется на структуру, характеризуемую образованием локализованных промежуточных структур сдвига (ПСС). Образующиеся микродомены как на стадии БПС, так и на стадии ПСС представляют собой достаточно стабильные образования. Состояние БПС обнаруживается такими тонкими структурными методами, как электронная микроскопия, неупругое рассеяние нейтронов. Стадия ПСС обнаруживается, в частности, при измерениях внутреннего трения и упругих свойств. В. Н. Хачин и соавторы [7] вводят понятие температуры образования ПСС — $T_{\text{ПСС}}$, начиная с которой при охлаждении развивается процесс интенсивного предмартенситного «размягчения» упругих модулей и роста внутреннего трения над уровнем фона. В сплавах с классическим термоупругим мартенситным превращением (МП) (NiTi, сплавы на основе Cu, сплавы системы Ni–Al, Mn–Ni–Ti) температура начала отклонения температурной зависимости упругих констант от нормального хода (T_E) совпадает с точкой начала роста уровня внутреннего трения (T_Q) и располагается на 30–70 К выше температуры прямого МП [8, 9].

При исследовании марганцево-медных сплавов различными структурными методами было показано, что, как и в сплавах с типичным термоупругим превращением, при приближении к точке фазового перехода со стороны высоких температур в них наблюдаются предпереходные эффекты. Однако природа этих эффектов, по-видимому, более сложная, о чем свидетельствует тот факт, что в марганцево-медных сплавах интервал температур ($T_{\text{ПСС}}-M_S$) достигает 120° и более [10, 11]. Кроме того, температуры T_E и T_Q не совпадают: точка T_E лежит на $\approx 50^\circ$ выше температуры T_Q . Вероятно, это является следствием сложного магнитоструктурного характера превращения. Для проверки этого предположения нами были проведены исследования предмартенситных эффектов в марганцево-медных сплавах методами механической спектроскопии. С этой целью было изучено влияние магнитного поля различной напряженности (от $H = 0$ до $H = 2,5 \cdot 10^4$ А/м) на температурный спектр внутреннего трения сплава с 80 ат. % Mn после старения при 673 К в течение 8 ч.

На рис. 6, а представлены результаты измерений температурной зависимости внутреннего трения (ТЗВТ). Магнитоструктурное превращение сопровождается формированием максимума внутреннего трения (ВТ) на ТЗВТ. Образующийся пик имеет сложную природу, поскольку в ходе развития превращения в системе появляется множество источников рассеяния энергии: дислокации превращения, двойникоющие дислокации, границы между исходной ГЦК и образующейся ГЦТ фазами, внутренние напряжения, инициируемые превращением и др. Ранее было показано, что максимум ВТ имеет нерелаксационную фазовую природу и характеризуется всеми признаками фазовых мартенситных пиков [11]. Следует отметить, что магнитное поле не влияет ни на ТЗВТ сплава при нагреве, ни на температурное положение и высоту максимума ВТ. В то же время в предпереходной области температур выше T_N при измерениях в режиме охлаждения обнаружено существенное изменение рассеяния энергии. Увеличение напряженности магнитного поля приводит к возрастанию рассеяния энергии в предпереходной области температур (T_Q-M_S) и к расширению этой области. На рис. 6, б показана магнитная составляющая пика внутреннего трения, полученная вычитанием результатов измерения ТЗВТ, полученных в магнитном поле и без поля.

По характеру влияния магнитного поля на рассеяние энергии при прямом мартенситном превращении можно выделить две температурные области — ниже и выше температуры M_S . В области температур ниже точки $M_S = T_N$ структура сплавов представляет собой γ -фазу с гранцентрированной тетрагональной решеткой, антиферромагнитно упо-

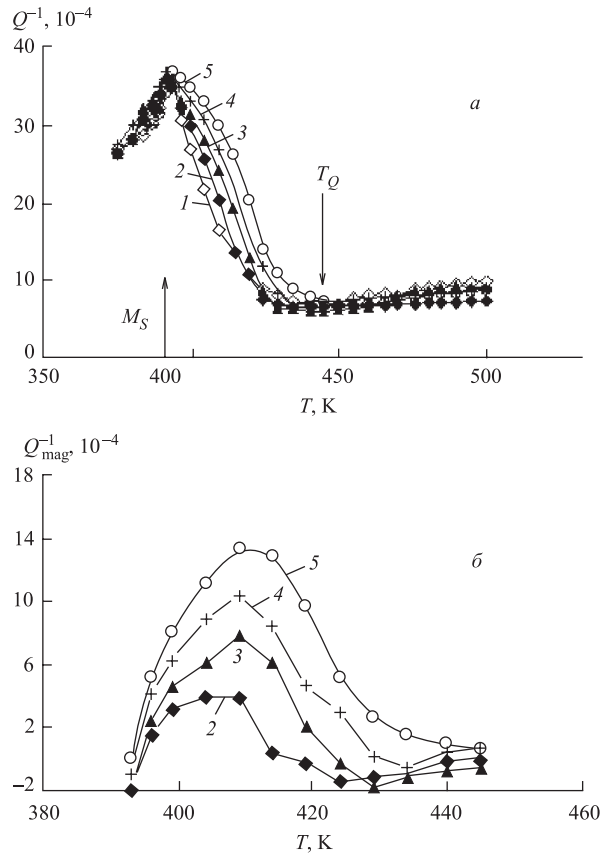


Рис. 6. Влияние магнитного поля на температурный спектр внутреннего трения сплава с 80 ат. % Mn: а) температурные зависимости ВТ ($f \approx 1$ Гц) при наложении магнитного поля различной напряженности; б) магнитная компонента ВТ: 1, \diamond — $H = 0$; 2, \blacklozenge — $H = 0,63 \cdot 10^4$ А/м; 3, \blacktriangle — $1,25 \cdot 10^4$ А/м; 4, $+$ — $1,88 \cdot 10^4$ А/м; 5, \circ — $2,5 \cdot 10^4$ А/м

рядоченной. Используемые в данной работе магнитные поля заведомо меньше полей, способных вызвать магнитомеханическое затухание в антиферромагнетиках. Известно, что напряженность магнитного поля, при которой становится возможной переориентация вектора намагниченности антиферромагнетиков (а следовательно, и возможность рассеяния энергии за счет такой переориентации), составляет $2,4 \cdot 10^5$ А/м, а напряженность поля насыщения $\sim 2,4 \cdot 10^6$ А/м [12]. Поэтому использование полей до $H = 2,5 \cdot 10^4$ А/м не должно приводить к дополнительному рассеянию энергии магнитомеханической природы в антиферромагнитном сплаве, что и наблюдается в области температур ниже температуры $M_S = T_N$.

Увеличение рассеяния энергии в области температур выше T_N при воздействии магнитного поля совершенно неожиданно, поскольку здесь также не может быть магнитомеханического затухания, обусловленного переориентацией доменов в поле приложенных механических напряжений. По-видимому, этот эффект связан с формированием специ-

фической псевдодвухфазной структуры при температурах выше T_N , где, как показано в [10, 13], в парамагнитной матричной фазе распределены нестабильные антиферромагнитные области. На границах областей с разным магнитным порядком атомы марганца в магнитных подрешетках занимают неэквивалентные узлы с разным «окружением». В этом случае в кристалле возможна неполная компенсация магнитного момента. Появляется отличная от нуля результирующая намагниченность подрешеток, и формируется состояние нескомпенсированного антиферромагнетика. Антиферромагнитные вещества в таком состоянии проявляют слабые ферромагнитные свойства [14]. Наличие слабого ферромагнетизма может приводить к дополнительному рассеянию энергии за счет магнитомеханического механизма, причем величина магнитомеханического внутреннего трения должна зависеть от напряженности магнитного поля, что и наблюдалось в эксперименте. При охлаждении ниже точки Нееля, когда весь объем сплава становится антиферромагнитным, этот источник дополнительного рассеяния энергии исчезает и влияние магнитного поля на внутреннее трение уже не обнаруживается.

Полученные методом механической спектроскопии результаты свидетельствуют о том, что в предпереходной области температур в марганцево-медных сплавах имеет место значительное изменение магнитного состояния сплавов. В связи с этим использование нейтронного анализа для изучения предпереходных аномалий представляется перспективным, поскольку этот метод позволяет получить прямую информацию не только о структурах фаз, но и об их магнитном состоянии.

Метод нейтронного анализа может быть использован не только для структурных исследований, но и для прогнозирования эксплуатационных свойств сплавов с ЭЗФ. Степень формовосстановления определяется в основном величиной упругой энергии, запасенной в процессе термоупругого мартенситного превращения. До сих пор эту величину пытались оценить из расчета деформации решетки при превращении. Нейтронографические методы позволят *in situ* определить уровень напряжений разной природы, запасенных на каждом этапе перехода. Проведение таких исследований особенно интересно в сплавах системы Mn–Cu, где источниками внутренних напряжений являются как сама магнитоструктурная перестройка, так и предваряющий ее спинодальный распад.

Таким образом, нейтронный анализ с успехом использовался и может еще более широко применяться для изучения изменения структуры в ходе термоупругого мартенситного превращения в сплавах с запоминанием формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-02-96700).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сплавы с эффектом памяти формы / Пер. с яп. Под ред. Х. Фунакубо. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
2. Винтайкин Е. З., Дмитриев В. Б., Удовенко В. А. // ФММ. 1977. Т. 44., вып. 5. С. 1023–1030.
3. Shimizu K., Okutira J., Kubo H. // Trans. Japan Inst. Metals. 1982. V. 23, No. 2. P. 53–59.
4. Винтайкин Е. З. и др. // Проблемы металловедения и физики металлов. М., 1976. № 3. С. 48–54.
5. Удовенко В. А. и др. // ФММ. 1990. Т. 70, № 11. С. 128–134.
6. Пушин В. Г., Кондратьев В. В. // ФММ. 1994. Т. 78, № 5. С. 40–61.
7. Хачин В. Н., Пушин В. Г., Кондратьев В. В. Никелид титана. Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.

8. Материалы с эффектом памяти формы: В 3 т. / Под ред. В. А. Лихачева. СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1998. Т. 1. 523 с.
9. Гришков В. Н., Лотков А. И. // ФММ. 1985. Т. 60, № 2. С. 351–355.
10. Винтайкин Е. З., Удовенко В. А. // ФММ. 1981. Т. 51, вып. 5. С. 1081–1084.
11. Markova G.V. // Material Sci. Engin. A. 2004. V. 370. P. 473–476.
12. Антиферромагнетизм: Сб. ст. / Под ред. С. В. Вонсовского. М.: Иностран. лит., 1956. 487 с.
13. Демин С. А. // ФММ. 1989. Т. 67, № 4. С. 775–781.
14. Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.

Получено 12 сентября 2005 г.