

Анализ структуры сплава Ni_2MnGa методом регистрации обратно-отраженных электронов

Мусабилов И.И.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 г. Уфа
irekmusabirov@imsp.ru

Structural analysis of Ni_2MnGa alloy by means of electron back scattering diffraction method

I. I. Musabirov

Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

В работе представлены результаты исследования кристаллографической структуры высокотемпературной и низкотемпературной фаз сплава $\text{Ni}_{2,08}\text{Mn}_{0,96}\text{Ga}_{0,96}$ в исходном литом состоянии и после высокотемпературного отжига. Показано, что в сплаве, полученном методом многократной переплавки слитка, наблюдается кристаллографическая текстура аустенитной и мартенситной фаз сплава. В высокотемпературной фазе это текстура типа $(100)\langle 001 \rangle$, в низкотемпературной фазе она является двухкомпонентной: $(001)\langle 001 \rangle$ и $(110)\langle 110 \rangle$. В процессе высокотемпературного отжига сплава при температуре 650°C в течение 5 часов происходит незначительное ослабление кристаллографической текстуры обеих фаз сплава.

Ключевые слова: мартенситное превращение, сплавы Ni-Mn-Ga, кристаллографическая текстура.

The results of the study of crystallographic structure of low-temperature and high-temperature phases of the $\text{Ni}_{2,08}\text{Mn}_{0,96}\text{Ga}_{0,96}$ alloy in different states are presented. The alloy was prepared by multiple remelting of ingot. The crystallographic texture of austenite and martensite phases of the alloy in cast state was determined. In high-temperature phase the $(100)\langle 001 \rangle$ texture was detected, while texture of the low-temperature phase has the following two components: $(001)\langle 001 \rangle$ and $(110)\langle 110 \rangle$. After the 5 hour high-temperature annealing at 650°C the crystallographic texture is lowered for both phases of the alloy.

Keywords: martensitic transformation, Ni-Mn-Ga alloys, crystallographic texture.

1. Введение

Сплавы Гейслера системы Ni_2MnGa в области комнатных температур претерпевают фазовое превращение мартенситного типа. Благодаря этому они обладают рядом уникальных свойств. При протекании данного превращения в ферромагнитном состоянии в сплавах наблюдается ферромагнитный эффект памяти формы [1-4], гигантский магнитокалорический эффект [5-7], гигантское магнитосопротивление [8, 9]. Известно, что высокотемпературная фаза (аустенит) обладает кубической решеткой типа $\text{L}_{2,1}$, а низкотемпературная фаза (мартенсит) в зависимости от состава сплава имеет либо тетрагональную, либо орторомбическую симметрию [10, 11].

Исследование структуры сплавов методом регистрации обратно-отраженных электронов (EBSD анализ) позволяет выявить характер двойниковой структуры низкотемпературной фазы, с большим разрешением по

сравнению с оптическим методом исследования. Кроме того методом EBSD анализа возможно установление локальной ориентации, ее изменения на границе мартенситных пластин. Анализ большой области образца позволяет выявить характер кристаллографической структуры образца, в частности текстуры.

Предыдущие исследования методом EBSD анализа поликристаллического сплава $\text{Ni}_{2,08}\text{Mn}_{0,96}\text{Ga}_{0,96}$ в исходном литом состоянии и после высокотемпературного отжига показали наличие текстуры высокотемпературной фазы сплава в исходном состоянии [12]. В данной работе представлены расширенные результаты, с анализом характера кристаллографической структуры низкотемпературной фазы сплава в обоих состояниях.

2. Материал и методы исследования

Поликристаллический сплав $\text{Ni}_{2,08}\text{Mn}_{0,96}\text{Ga}_{0,96}$ был приготовлен дуговой плавкой в атмосфере Ar из Ni, Mn и

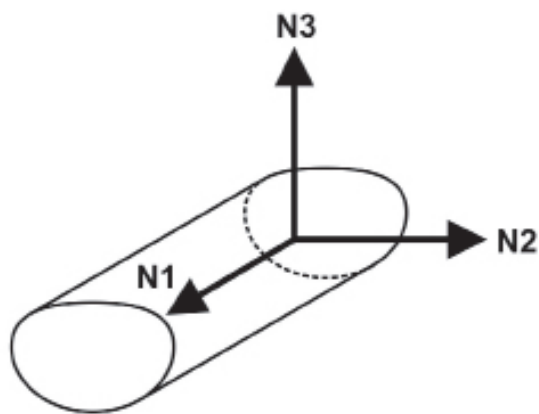


Рис. 1. Схема направлений слитка поликристаллического сплава $\text{Ni}_{2.08}\text{Mn}_{0.96}\text{Ga}_{0.96}$.

Ga высокой чистоты. Для гомогенизации полученные образцы отжигались в течение 9 дней при 1100 K, с последующей закалкой в воду с тающим льдом. Слиток сплава имеет продолговатую форму (форму прутка), поскольку кристаллизация расплава проходила в медном продолговатом тигле с углублением и размерами 10 мм × 100 мм. Точки фазовых превращений имеют следующие значения: $M_s=294$ K (21°C); $M_f=267$ K (− 6°C); $A_s=287$ K (14 °C); $A_f=304$ (31 °C); $T_c=375$ K (102°C).

Рентгеноструктурный фазовый анализ показывает, что высокотемпературная фаза сплава имеет кубическую решетку с параметром $a = b = c = 0,5814$ нм. В процессе мартенситного превращения она трансформируется в решетку с тетрагональной симметрией с параметрами $a = b = 0,4185$ нм, $c = 0,5589$ нм.

Исследование кристаллографических ориентировок в сплаве проводили методом дифракции обратно-отраженных электронов (Electron Back-Scattered Diffraction - EBSD). Съемка проводилась детектором обратно-отраженных электронов (Nordlys detector, Oxford Instruments) установленном на высокоразрешающем растровом электронном микроскопе Mira-3LMH (пр-во Чехия) с холодным полевым катодом. Площадь сканирования в процессе одной съемки обычно составляла 1,8 мм × 1,7 мм. Для выявления кристаллографической структуры высокотемпературной фазы исследуемый образец вместе с держателем и столиком нагревался до температуры около 50°C, чтобы полностью завершилось обратное мартенситное превращение. Затем столик с образцом помещался в камеру микроскопа, где его температура опускалась не ниже комнатной температуры, т.е. не ниже 25°C. При таком подходе доля аустенитной фазы преобладает над мартенситной. Для исследования мартенситной фазы образец охлаждался до температуры жидкого азота, затем помещался в камеру микроскопа. При этом комнатная температура поддерживалась около 20°C. В этом случае в образце доля мартенситной фазы больше по сравнению с аустенитной фазой.

3. Результаты и обсуждение

Для идентификации направлений в слитке выбрана следующая схема, изображенная на рис. 1. Направления в слитке выбраны таким образом, что ось N1 параллельна

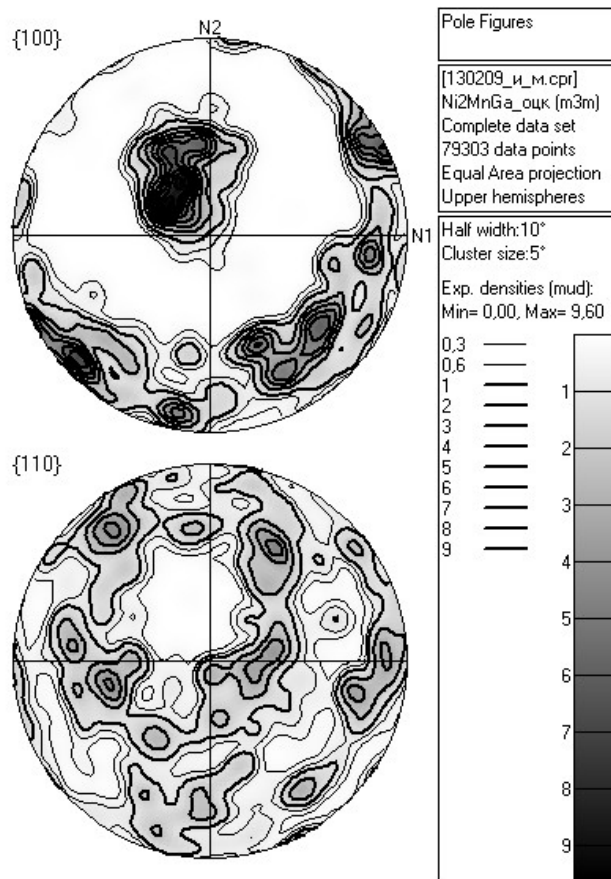


Рис. 2. Прямые полюсные фигуры плоскостей {100} и {110} для высокотемпературной фазы сплава $\text{Ni}_{2.08}\text{Mn}_{0.96}\text{Ga}_{0.96}$ в исходном состоянии.

оси слитка, а ось N2 перпендикулярна оси N1 и лежит в горизонтальной плоскости слитка. Ось N3 перпендикулярна осям N1 и N2. Для исследований образец вырезался таким образом, что его исследуемая плоскость была параллельна плоскости N1N2.

На рис. 2 представлены прямые полюсные фигуры для высокотемпературной фазы сплава в исходном литом состоянии. Представлены полюсные фигуры для плоскостей {100} и {110}. Два данных семейства плоскостей полностью отражают характер структуры высокотемпературной фазы. Плоскости семейства {110} являются плоскостями с плотной упаковкой атомов, в которой по литературным данным и происходит двойникование решетки в процессе мартенситного превращения. Остальные плоскости семейства {101} и {011} будут эквивалентны ей. Как видно из рисунка отображение плотности ориентировок плоскостей семейства {100} показывает несколько локализованных пиков. Основной пик расположен практически в центре экваториальной плоскости. Он несколько смещен от нее на угол 20°-30°. Это свидетельствует о том, что большинство плоскостей данного семейства составляют с исследуемой поверхностью образца угол в 20°-30°. Остальные пики в нижней части экваториальной плоскости являются следствием смещения основного пика от ее центра.

Плотность ориентировок плоскостей семейства {110} показывает некоторое размытие ориентировок по периферии экваториальной плоскости с отсутствием их в центре. Также наблюдается наличие нескольких локализованных участков. При внимательном рассмотрении

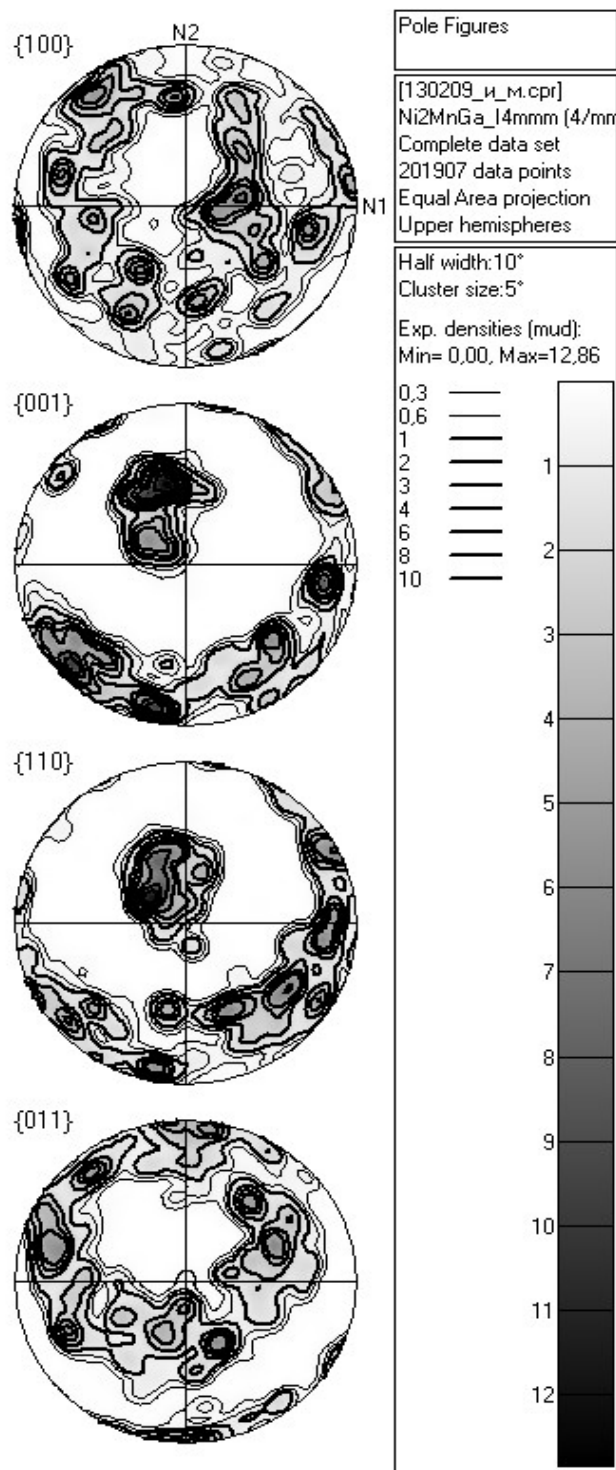


Рис. 3. Прямые полюсные фигуры плоскостей семейства $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$ и $\{011\}$ для низкотемпературной фазы сплава $\text{Ni}_{2.08}\text{Mn}_{0.96}\text{Ga}_{0.96}$ в исходном состоянии.

видно, что наблюдающиеся группы пиков противоположных квадрантах равноудаленных друг от друга на угол 90° . Область с практически нулевой плотностью ориентировок смещена от центра экваториальной плоскости, как и в случае пика у плоскостей $\{100\}$. Из этого рисунка можно сделать вывод, что плоскости данного типа выходят на исследуемую поверхность образца под углом близким к 45° . При этом локализованные участки практически в центре каждого квадранта, говорят о том, что линии пересечения плоскости образца и плоскостей $\{110\}$ составляют с направлениями N1 и N2 также угол

близкий к 45° . Анализ рисунка показывает, что структура высокотемпературной фазы сплава в исходном состоянии обладает ярко выраженной текстурой типа $\{100\} \langle 001 \rangle$ в направлении N3 слитка.

На рис. 3 представлены прямые полюсные фигуры низкотемпературной фазы сплава в исходном литом состоянии для следующих семейств плоскостей: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$ и $\{011\}$.

Остальные ключевые плоскости будут эквивалентны выбранным плоскостям, т.е. в тетрагональной решетке это (100) и (010) , (011) и (101) . Анализ полюсной фигуры плоскостей семейства $\{001\}$ показывает наличие двух областей локализации ориентировок.

Первая область локализации состоит из двух близко расположенных пиков. Один из них смещен от центра на угол около 20° и имеет разброс в пределах 30° . Вторым, смещен на угол 40° , и занимает область в 40° . Объединим эти близкие группы ориентировок в одну и обозначим символом А. Таким образом, в образце оси с решетки этой группы ориентируются близко к нормали к исследуемой поверхности образца. Вторая область В размещается по периметру окружности. В этой группе ориентировок оси с решетки практически лежат в плоскости образца. Угол между этими двумя группами ориентировок составляет 90° .

Теперь рассмотрим полюсную фигуру плоскостей семейства $\{110\}$. Это семейство плоскостей параллельно оси с тетрагональной решетки. Тут также наблюдается две группы локализации ориентировок кристалла. Одна группа сосредоточена практически в середине экваториальной плоскости. Она смещена от центра на угол около 20° , с разбросом в 30° - 40° . Эта группа отражает ориентировку тех элементарных ячеек решетки, у которых ось с практически лежит в плоскости образца. Это группа В, которую мы рассматривали выше. Такая локализация говорит о том, что у этой группы ячеек решетки плоскости $\{110\}$ почти параллельны исследуемой плоскости образца. Вторая область локализации плоскостей $\{110\}$ лежит на периферии экваториальной плоскости. Она отражает ориентацию ячеек группы А, которую мы идентифицировали при анализе полюсной фигуры плоскостей $\{001\}$. В нижней части экваториальной плоскости их больше, поскольку мы говорили, что область локализации А несколько смещена от центра экваториальной плоскости. Тот факт, что распределение ориентировок практически равномерно распределено по окружности говорит о том, что ось а этих ячеек решетки не имеет строго определенной ориентации относительно направлений N1 и N2.

Полюсные фигуры плоскостей $\{011\}$ показывают локализацию ориентировок решетки в виде некоего «кольца». Для плоскостей данного семейства, при описанной выше ориентации ячеек решетки, локализации ориентировок группы А и В будут совпадать.

Аналогичным образом, полюсная фигура плоскостей $\{100\}$ подтверждает вышеописанные ориентации ячеек решетки. Здесь наблюдается пустое пространство практически в центре экваториальной плоскости. Плоскости этого семейства группы ориентировок В будут формировать «кольцо» для плоскостей $\{100\}$, которое будет радиусом около 45° . Для ориентировок группы А это «кольцо» будет с углом около 90° , которое будет

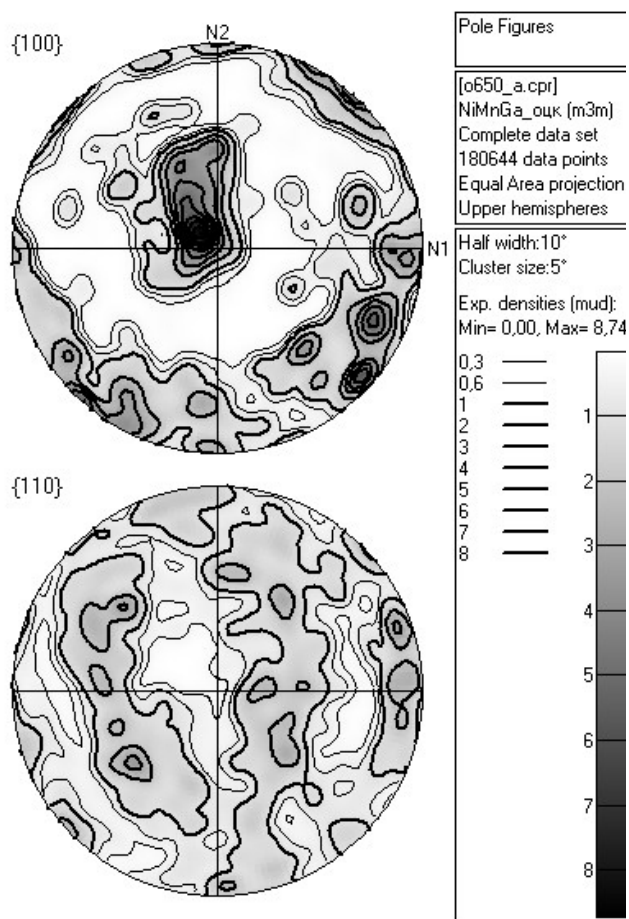


Рис. 4. Прямые полюсные фигуры для высокотемпературной фазы сплава $\text{Ni}_{2.08}\text{Mn}_{0.96}\text{Ga}_{0.96}$ после высокотемпературного отжига.

наблюдаться на периферии экваториальной плоскости. В нашем случае наблюдается некоторое смещение относительно центра, поскольку как мы говорили выше на полюсной фигуре для плоскостей $\{001\}$ также наблюдается смещение пика от центра экваториальной плоскости.

Анализ прямых полюсных фигур для тетрагональной фазы, показывает наличие в образце двухкомпонентной текстуры. Для ориентировок группы А это текстура типа $(001)\langle 001 \rangle$, а для группы В это $(110)\langle 110 \rangle$ в направлении оси N3 слитка сплава. Дополнительные исследования показывают, что приблизительное взаимное соотношение доли данных групп ориентировок составляет 33% и 67% соответственно.

Рассматривая характер изменения кристаллической решетки в процессе мартенситного превращения можно сказать следующее. Часть кристаллитов вытягивается вдоль направления $[001]$, поскольку это направление соответствует оси с. Это характеризует ориентировки группы А, описанная нами выше. У другой части кристаллитов оси с ложатся в плоскости (001) .

Рассмотрим результаты исследования структуры высокотемпературной и низкотемпературной фаз сплава $\text{Ni}_{2.08}\text{Mn}_{0.96}\text{Ga}_{0.96}$ после высокотемпературного отжига. На рис. 4 представлены прямые полюсные фигуры для высокотемпературной фазы сплава плоскостей семейств $\{100\}$ и $\{110\}$.

Сравнение полюсных фигур для плоскостей $\{100\}$ сплава в исходном состоянии и после высокотемпера-

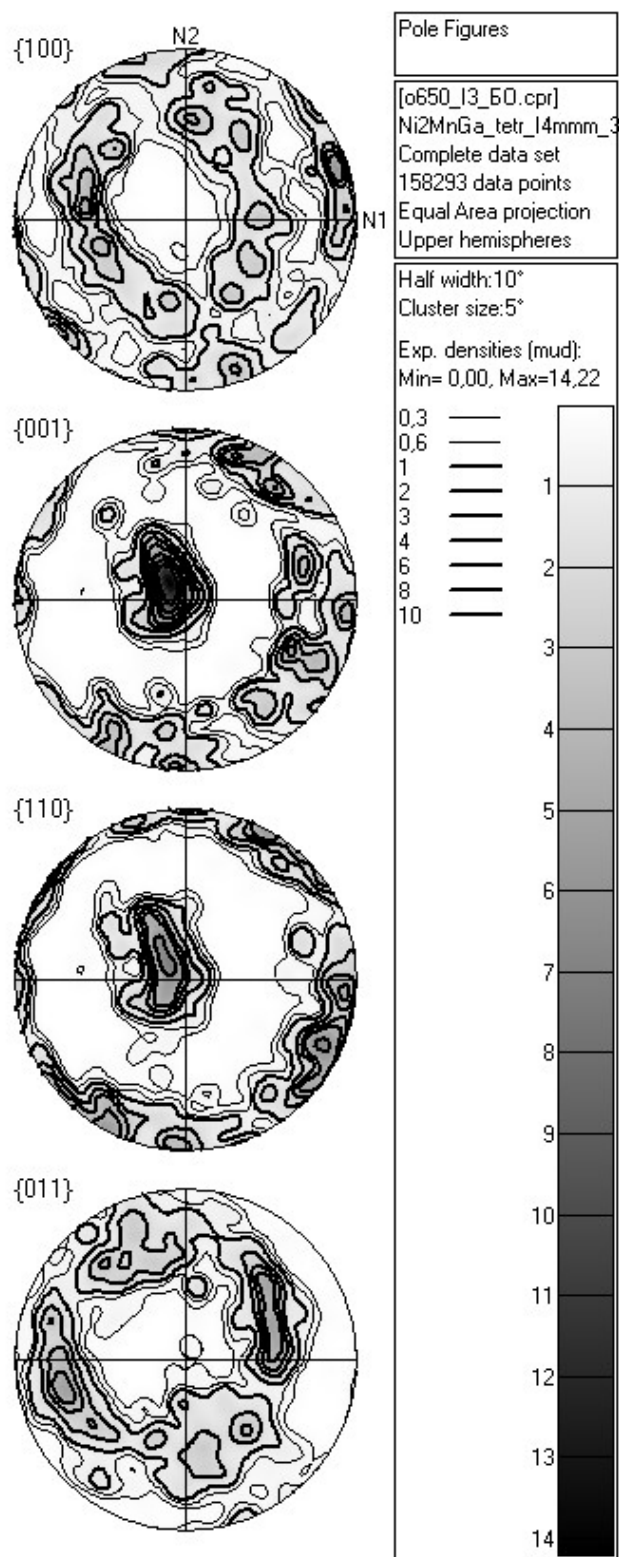


Рис. 5. Прямые полюсные фигуры для низкотемпературной фазы сплава $\text{Ni}_{2.08}\text{Mn}_{0.96}\text{Ga}_{0.96}$ после высокотемпературного отжига.

турного отжига показывает, что после термообработки происходит некоторое размытие плотности ориентировок как в центре экваториальной плоскости, так и на периферии. По количеству эквипотенциальных областей в локализованных участках видно, что уровень текстуры снижается. Пространство на экваториальной плоскости, имеющее практически нулевую плотность ориентировок значительно сократилось. При сравнении полюсных фигур для плоскостей $\{110\}$ также наблюдается снижения

уровня текстуры образца сплава. Больше всего это заметно по снижению уровня плотности ориентировок в локализованных участках.

На рис. 5 представлены прямые полюсные фигуры для плоскостей {100}, {001}, {110} и {011} низкотемпературной фазы сплава после высокотемпературного отжига.

Для сравнения прямых полюсных фигур мартенситной фазы сплава в исходном состоянии и после высокотемпературного отжига на рисунках обозначены контуры с одинаковым индексом текстуры. Сравнение прямых полюсных фигур плоскостей {001} показывает увеличение области локализации ориентировок группы А в центре экваториальной плоскости. Также увеличивается область локализаций ориентировок группы В. На полюсных фигурах плоскостей {110} видно также снижение уровня текстуры по сравнению с литым состоянием. То же самое наблюдается и на полюсных фигурах плоскостей {011}.

4. Выводы

По результатам представленных данных можно сделать следующие выводы:

1. Сплав в исходном литом состоянии является текстурированным. Аустенитная фаза обладает текстурой типа (100)<001>, а мартенситная фаза обладает двухкомпонентной текстурой: (001)<001> и (110)<110> в направлении N3 слитка.

2. После высокотемпературного отжига образца сплава при температуре 650°C в течение 5 часов наблюдается частичное размытие текстуры высокотемпературной и низкотемпературной фаз сплава.

Литература

1. Murray S.J., Marioni M., Allen S.M., O. Handley R.C., Lograsso T.A. Appl. Phys. Lett. **77**, 886 (2000).
2. Sozinov A., Likhachev A.A., Lanska N., Ullakko K. Appl. Phys. Lett. **80**, 1746 (2002).
3. Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, Appl. Phys. Lett. **85**, 4358 (2004).
4. K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, T. Kanomata. Appl. Phys. Lett. **88**, 122507 (2006).
5. T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes. Nat. Mater. **4**, 450 (2005).
6. Z.D. Han, D.H. Wang, C.L. Zhang, S.L. Tang, B.X. Gu, Y.W. Du. Appl. Phys. Lett. **89**, 182507 (2006).
7. Kh.Y. Mulyukov, I.I. Musabirov, A.V. Mashirov. Letters on Materials. 2(4), 194 (2012) [Мулюков Х.Я., Мусабилов И.И., Маширов А.В. Письма о материалах, 2012 Т. 2, Вып. 4, Стр. 194-197.].
8. K. Koyama, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida. Appl. Phys. Lett. **89**, 182510 (2006).
9. S.Y. Yu, Z.H. Liu, G.D. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu, B. Zhang, X.X. Zhang, Appl. Phys. Lett. **89**, 162503 (2006).
10. L. Straka, O. Heczko. J. Appl. Phys. **93**(10), 8636(2003).
11. K. Inoue, Y. Yamaguchi, K. Ohsumi, K. Kusaka, T. Nakagawa. Mater. Trans. **46**(6), 1425 (2005).
12. Musabirov I.I., Mulyukov Kh.Ya., Safarov I.M. Letters on Materials. 2(3), 157 (2012) [Мусабилов И.И., Мулюков Х.Я., Сафаров И.М. Письма о материалах, 2012 Т. 2, Вып. 3, Стр. 157-160.].