

Д. Ф. ЛИТВИН, В. А. УДОВЕНКО, Е. З. ВИНТАЙКИН

О ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ВБЛИЗИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА Ni_3Mn

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 29 X 1970)

Сплавы никель — марганец являлись предметом многочисленных исследований физических свойств в связи с упорядочением вблизи стехиометрического состава Ni_3Mn (¹⁻⁴).

Целью работы было исследование упорядочения вблизи стехиометрического состава Ni_3Mn с привлечением метода малоуглового рассеяния нейтронов, который должен быть достаточно чувствителен как к концентрационным, так и к магнитным неоднородностям твердого раствора.

Исследовались монокристаллы стехиометрического состава Ni_3Mn (24,2 ат. % Mn) и поликристаллические образцы составов 22,7; 24,2; 28 и 31,4 ат. % Mn. Во всех образцах содержание примесей Fe, Al, Cu не превышало 0,1 ат. %. Измерялась интенсивность малоуглового рассеяния нейтронов с длиной волны 1,58 Å. Образцы исследовались в исходном состоянии — закалка от 900° в воду — и после отжига различной продолжительности при температуре 460° (при температуре максимальной скорости упорядочения (⁵)).

Результаты измерений интенсивности малоуглового рассеяния на образцах различного состава после 100-часового отжига при 460° представлены на рис. 1. Для всех исследованных сплавов характерно появление интенсивного малоуглового рассеяния в процессе упорядочивающего отжига, что указывает на появление в твердом растворе неоднородностей с отличной от матрицы рассеивающей способностью.

Появление малоуглового рассеяния может быть следствием либо концентрационных, либо магнитных неоднородностей. Последние могут возникнуть при упорядочении по гетерогенному механизму, когда упорядоченные ферромагнитные зародыши образуются в парамагнитной матрице. При наличии зародышей упорядоченной фазы может возникнуть малоугловое рассеяние ядерного характера за счет изменения объема при упорядочении. Однако его вклад должен быть много меньше магнитного вклада, так как при упорядочении в сплаве Ni_3Mn параметр решетки изменяется всего лишь на 0,04% (⁵). Для разделения эффектов магнитного и ядерного рассеяний нами было проведено исследование малоуглового рассеяния в магнитном поле на образце сплава с 33,2 ат. % Mn после отжига при 460° в течение 260 час. Разделение осуществлялось с помощью магнитного поля, перпендикулярного и параллельного вектору рассеяния. В нашем опыте использовалось поле напряженностью 4000 э, что вполне достаточно для намагничивания до насыщения. При перпендикулярном расположении поля относительно вектора рассеяния имеет место как ядерное, так и магнитное рассеяние, при параллельном — чисто ядерное; разность двух интенсивностей соответствует магнитному рассеянию. Картина малоуглового рассеяния при различных направлениях магнитного поля остается практически неизменной, что свидетельствует о том, что наблюдаемое в наших опытах малоугловое рассеяние ядерного характера. Отсутствие магнитного малоуглового рассеяния дает основание предположить, что имеет место концентрационная неоднородность.

Представляет интерес исследование кинетики расслоения и сравнение полученных данных с данными о кинетике упорядочения сплавов одина-

кового состава. На монокристалле сплава с 24,2 ат. % Mn исследовалась кинетика упорядочения при малом (515°) и большом переохлаждении (400°) и при температуре максимальной скорости упорядочения (460°). Применялись нейтроны с длиной волны 1,07 Å. На рис. 2а представлена зависимость интегральной интенсивности сверхструктурного отражения (100) от времени отжига для трех температур. На рис. 2б дана зависимость размеров упорядоченных доменов от времени отжига для этих же трех температур. Размеры доменов оценивались по полуширине сверхструктурного отражения, вводилась поправка на инструментальное уширение. Как видно из рис. 2, упорядочение при различных температурах имеет ряд характерных особенностей. При температуре 515° очень быстро (менее чем за 10 час. отжига) достигается равновесная, очень низкая степень порядка ($\sim 0,2$). При этом в процессе упорядочивающего отжига возникают крупные упорядоченные домены. После 2- и 10-часового отжига размер упорядоченных доменов равен 100 и 200 Å соответственно. Интенсивный рост наблюдается и после достижения равновесной степени порядка. Однако после 60 час. отжига при 515° , когда размер упорядоченных доменов достигает 200 Å, их рост практически прекращается.

Совершенно иной характер имеет упорядочение при 400° . После 1 часа отжига при этой температуре возникают очень широкие диффузные максимумы на местах сверхструктурных отражений. Дальнейший отжиг до 6 час. почти не меняет интегральной интенсивности сверхструктурных отражений. Полуширина сверхструктурных отражений тоже почти не изменяется. Размеры упорядоченных доменов очень малы (40 Å). Дальнейший отжиг повышает интегральную интенсивность. После 200 час. отжига достигается степень порядка $\eta = 0,85$. Размеры упорядоченных доменов за это же время почти не изменяются. Их величина после 200 час. отжига достигает 50 Å.

При упорядочении при 460° равновесная степень порядка достигается после 60 час. отжига. Размеры упорядоченных доменов после 130 час. отжига достигают 130 Å.

Исследование кинетики расслоения было проведено на поликристаллических образцах такого же состава (24,2 ат. % Mn) при тех же температурах отжига (рис. 3). Отжиг при 515° (рис. 3а, 1) в течение 1 часа приводит к заметному малоугловому рассеянию. Отжиг при 460° (рис. 3б) приводит к более значительным эффектам малоуглового рассеяния. Уже после одного часа отжига в образце явно возникают концентрационные неоднородности. В течение дальнейшего отжига интегральная интенсивность малоуглового рассеяния постоянно возрастает.

Упорядочение при 400° (рис. 3в) также сопровождается расслоением по концентрации, однако последний процесс при этой температуре идет очень медленно. После отжига в течение 5 час. малоугловое рассеяние почти не наблюдается. После 50 час. отжига эффект малоуглового рассеяния проявляется четко. Дальнейший отжиг вплоть до 500 час. увеличивает интенсивность малоуглового рассеяния.

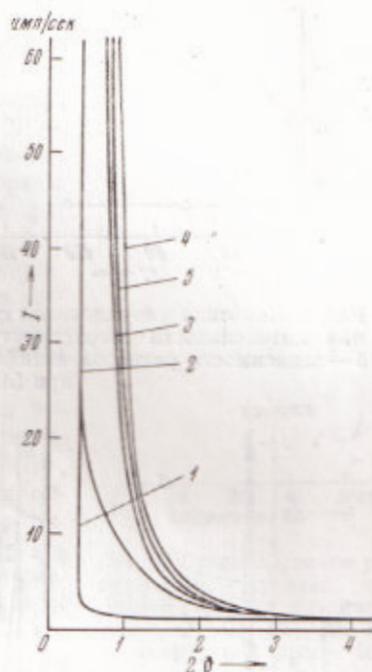


Рис. 4. Малоугловое рассеяние нейтронов на образцах сплавов системы Ni—Mn после закалки от 900° и отжига при 460° в течение 100 час. 1 — для сплавов всех составов после закалки от 900° ; 2 — $\text{Ni}_{70,6}\text{Mn}_{29,4}$; 3 — $\text{Ni}_{72,5}\text{Mn}_{27,5}$; 4 — $\text{Ni}_{72}\text{Mn}_{28}$; 5 — $\text{Ni}_{69,6}\text{Mn}_{30,4}$.

Сопоставление данных по кинетике упорядочения с данными по кинетике расслоения показывает, что при больших переохлаждениях процесс упорядочения опережает процесс расслоения. Так, из рис. 3б, в видно, что

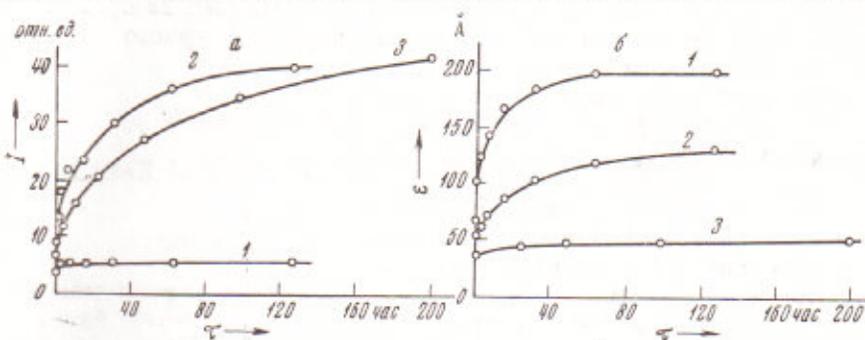


Рис. 2. Кинетика упорядочения сплава $Ni_{75.8}Mn_{24.2}$. а — Зависимость интегральной интенсивности сверхструктурного отражения (100) от времени отжига; б — зависимость размеров антифазных доменов от времени отжига. 1 — отжиг при 515° , 2 — 460° , 3 — 400°

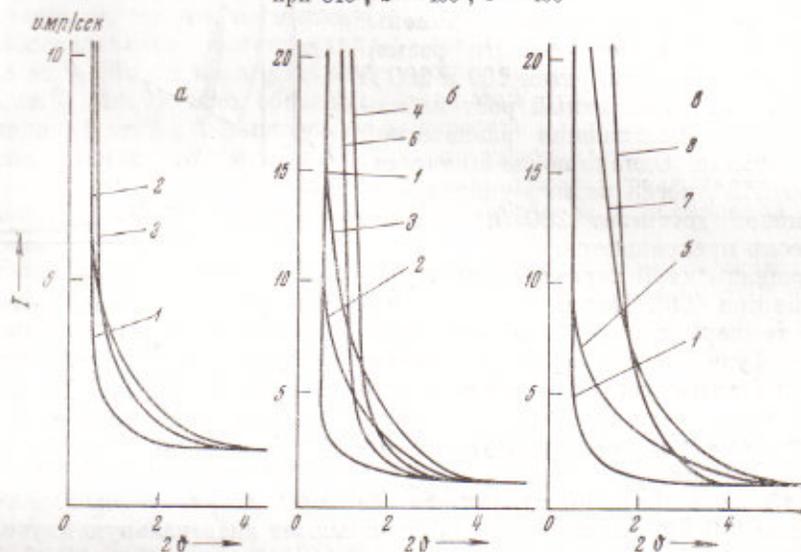


Рис. 3. Зависимость малоуглового рассеяния нейтронов для сплава $Ni_{75.8}Mn_{24.2}$ от времени отжига при температуре а — $T = 515^\circ$; б — 460° ; в — 400° . 1 — Закалка от 900° , 2 — отжиг 1 час, 3 — 4, 4 — 16, 5 — 50, 6 — 128, 7 — 200, 8 — 500 час.

после 50 час. отжига при 400° интенсивность малоуглового рассеяния меньше, чем даже у образца, отожженного 4 часа при 460° . На рис. 2а показано, что при таких отжигах степень порядка у образца, отожженного при 400° , выше, чем у образца после отжига при 460° . Такое различие в скоростях процессов связано, по-видимому, с тем, что упорядочение требует перемещения атомов на короткие расстояния, а для расслоения необходима диффузия на большие расстояния. Различие в скоростях упорядочения и расслоения должно уменьшаться при повышении температуры, так как увеличивается диффузионная подвижность и уменьшается движущая сила процесса упорядочения. Это подтверждается нашими данными о кинетике при 515° , когда различие в скоростях процессов упорядочения и расслоения мало. Следует отметить, что сопоставление кинетики расслоения и упорядочения подтверждает вывод о наличии расслоения по концентрации в системе $Ni - Mn$ и противоречит представлению о возможности двухфазного состояния как результата упорядочения по гетерогенному ме-

ханизму. Малоугловое рассеяние, связанное с зародышами, должно иметь наибольшее значение при степени порядка 0,7 и исчезать по мере дальнейшего упорядочения. Однако отжиг при 400° приводит к непрерывному возрастанию малоуглового рассеяния вплоть до 500 час. отжига, хотя степень порядка при этом уже близка к 1.

Результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что сверхструктура Ni_3Mn является неравновесной, по крайней мере, при температурах выше 400° . По-видимому, равновесное состояние сплавов системы $Ni-Mn$ вблизи состава Ni_3Mn соответствует равновесию неупорядоченного твердого раствора с низкой концентрацией Mn и упорядоченной фазы $NiMn$, а упорядочение по типу Ni_3Mn является промежуточным состоянием. Последовательность превращений в системе $Ni-Mn$ может быть объяснена на основании приведенной на рис. 4 схемы возможного расположения уровней свободной энергии. Если кривая свободной энергии упорядоченной фазы Ni_3Mn лежит ниже кривой свободной энергии неупорядоченного твердого раствора (интервал MN), но выше общей касательной к кривым свободной энергии упорядоченной фазы $NiMn$ и неупорядоченного твердого раствора (BE), то закаленный от высокой температуры твердый раствор может в процессе отпуска либо превращаться в упорядоченную сверхструктуру Ni_3Mn без изменения состава, либо распадаться на $NiMn$ и неупорядоченный твердый раствор. Однако вследствие большей скорости упорядочения можно считать, что установление равновесия происходит через промежуточное состояние со сверхструктурой типа Ni_3Mn . Особенно четко это должно проявляться при низких температурах, когда достигается достаточно большая движущая сила реакции упорядочения; об этом свидетельствует факт отставания процесса расслоения от упорядочения при 400° . Дальнейшее превращение промежуточной фазы должно существенно зависеть от состава исходного сплава. Из сплавов с меньшим содержанием Mn (например, A) более вероятно выделение неупорядоченного твердого раствора (точка B). Движущая сила образования зародыша равна отрезку BC на диаграмме. Из сплавов с большим содержанием Mn (например, D), более вероятно выделение упорядоченной фазы $NiMn$ (точка F), движущая сила образования зародыша — отрезок EF .

Приведенный механизм упорядочения сплавов с малым содержанием Mn хорошо согласуется с данными (²), где было обнаружено сосуществование упорядоченной фазы Ni_3Mn и неупорядоченного твердого раствора. Модель упорядочения сплавов с большим содержанием Mn согласуется с данными (⁶), где на сплавах с содержанием $Mn > 17$ ат. % Mn была получена степень порядка $\eta > 1$; это находит естественное объяснение в случае сосуществования упорядоченных фаз Ni_3Mn и $NiMn$.

Институт металлургии и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии
им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
21 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. J. Marcinkowski, N. Brown, J. Appl. Phys., **32**, 375 (1961). ² M. J. Marcinkowski, R. M. Poliak, Phil. Mag., **8**, 1023 (1963). ³ A. Paoletti, F. P. Ricci, L. Passari, J. Appl. Phys., **37**, 3236 (1966). ⁴ A. Paoletti, Phys. Lett., **24A**, № 7 (1967). ⁵ В. И. Мельникова, И. Н. Богачев, Физ. мет. и металлургия, **10**, 44 (1960). ⁶ С. К. Сидоров, А. В. Дорошенко, Там же, **20**, 850 (1965).

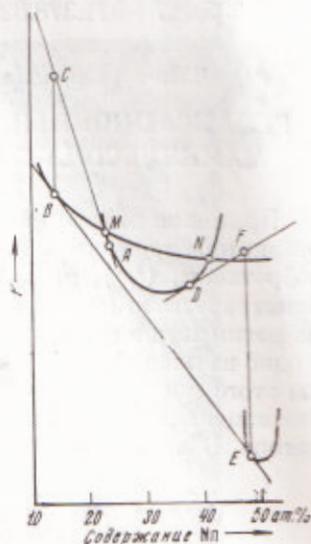


Рис. 4. Предполагаемое расположение уровней свободной энергии различных фаз в системе $Ni-Mn$ при температурах выше 400°