

**ОБРАЗОВАНИЕ МАРТЕНСИТА 14М В МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Ni-Al**  
© 2015

*А.И. Валиуллин*, научный сотрудник

*В.В. Сагарадзе*, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, научный руководитель отдела по направлению «Механические свойства металлов»

*Н.В. Катаева*, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

*В.И. Воронин*, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

*Институт физики металлов имени М.Н. Михеева*

*Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург (Россия)*

**Ключевые слова:** мартенситное превращение; мартенсит 14М, Ni-Al; высокотемпературный эффект памяти формы; быстрая кристаллизация из расплава.

**Аннотация:** Сплавы Ni-Al рассматриваются в качестве материалов с высокотемпературным эффектом памяти формы. Однако в крупнокристаллическом состоянии сплавы Ni-Al имеют низкую пластичность. Повысить пластичность сплавов можно путем измельчения зерна. Например, сверхбыстрой кристаллизацией на вращающийся барабан. Измельчение зерна приведет к диспергированию структуры.

В настоящей работе сделана попытка обнаружить мартенсит 14М в сплавах: Ni<sub>62,5</sub>Al<sub>37,5</sub>, Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub>, Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> и Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> (ат. %), полученных методом спиннингования расплава на вращающийся стальной барабан. В результате скоростной кристаллизации были получены ленточные образцы толщиной 30 мкм и размером зерна 0,5–4 мкм. С помощью резистометрии определены температуры прямого и обратного мартенситных превращений во всех исследуемых сплавах. В сплавах Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> и Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> температуры мартенситного превращения удалось определить только с помощью быстрого нагрева со скоростью 75 °С/мин. Поскольку при медленном нагреве со скоростью 1–5 °С/мин происходит старение мартенсита с образованием фазы типа A<sub>5</sub>B<sub>3</sub>(Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>), что приводит к потере обратимости мартенситного превращения. Исследована структура сплавов с помощью трансмиссионной электронной микроскопии. Сплав Ni<sub>62,5</sub>Al<sub>37,5</sub> при T<sub>комн</sub> находится в метастабильном аустенитном состоянии с решеткой B2. Сплавы Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub>, Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> и Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> находятся в мартенситном состоянии при T<sub>комн</sub>. В сплаве Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub> виден тонкопластинчатый мартенсит и остаточный аустенит. Структура в сплавах Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> и Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> состоит из пластинчатого мартенсита, лишённого внутреннего микродвойникования. По данным микродифракции, в трех сплавах мартенсит идентифицируется как мартенсит с решеткой L1<sub>0</sub>. При помощи рентгенографического анализа в сплавах Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub> и Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> обнаружено наличие небольшого количества 14М мартенсита наряду с основной мартенситной фазой L1<sub>0</sub> и остаточным аустенитом.

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Ni-Al могут испытывать мартенситное превращение B2↔L1<sub>0</sub> [1–9]. Температура мартенситного превращения в этих сплавах варьируется в широких пределах от –180 до +500 °С за счет изменения концентрации никеля [10]. Сплавы обладают прекрасной жаростойкостью [11], и это дает возможность получить на их основе материалы, обладающие высокотемпературным эффектом памяти формы (ВТЭПФ). Сдерживающим фактором в создании сплавов на основе Ni-Al с ВТЭПФ является их низкая пластичность в крупнокристаллическом состоянии [12; 13]. Кроме того, образование сверхструктурных фаз типа A<sub>5</sub>B<sub>3</sub> (Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>) и A<sub>2</sub>B (Ni<sub>2</sub>Al) приводит к стабилизации β-матрицы по отношению к прямому или обратному мартенситному превращению, что затрудняет проявление ВТЭПФ [14–17]. Охрупчивание этих сплавов можно уменьшить путем измельчения зерна [18] и легированием третьим элементом [19]. В сплавах Ni-Al, в зависимости от состава, при охлаждении может образовываться два типа мартенсита: L1<sub>0</sub> или длиннопериодный 14М(7R) [6; 7; 9].

В представленной работе сделана попытка обнаружить мартенсит 14М в быстрозакристаллизованных из расплава (БЗР) сплавах Ni-Al.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были исследованы быстрозакристаллизованные из расплава (БЗР) микрозернистые сплавы

Ni<sub>62,5</sub>Al<sub>37,5</sub>, Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub>, Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> и Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> (ат. %), полученные методом спиннингования расплава на вращающийся стальной барабан. Образцы исследуемых сплавов представляли собой ленту шириной ~2 мм и толщиной ~30 мкм. Способ приготовления сплавов подробно описан в работе [20]. Введение кобальта было выбрано из следующих соображений. Кобальт замещает никель в обеих подрешетках упорядоченной B2-решетки, снижает стремление сверхстехиометрических атомов никеля к упорядочению в подрешетке алюминия [8] и заметно расширяет область гомогенности β-области в тройной системе Ni-Co-Al [21].

Резистометрическое исследование ленточных образцов проводилось потенциометрическим методом измерения электросопротивления.

Трансмиссионное электронно-микроскопическое (ТЭМ) исследование тонких фольг на просвет выполнено с помощью микроскопа JEM-200СХ.

Рентгеноструктурное исследование БЗР ленточных образцов выполнено на рентгеновской установке «Дрон-4» с медным катодом в излучении K<sub>α1,2</sub>. Для определения параметров решетки использовалась программа FullProf.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения температур мартенситного превращения (МП) в исследуемых сплавах использовался метод измерения электросопротивления. На рис. 1, 2

показано изменение относительного электросопротивления исследуемых сплавов при нагреве и охлаждении. Лента БЗР-сплава  $Ni_{62,5}Al_{37,5}$  охлаждалась и нагревалась со средней скоростью 8 °С/мин. На кривой электросопротивления при отрицательных температурах (рис. 1) видны перегибы, характерные для термоупругих прямого и обратного мартенситных превращений. Методом касательных определены температуры начала и конца прямого и обратного мартенситных превращений в разных сплавах Ni-Al (см. табл. 1).

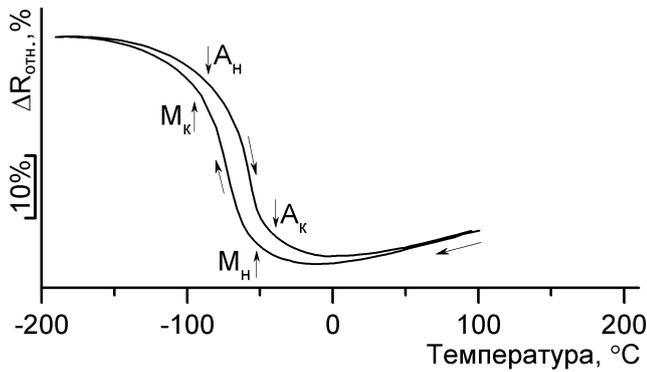


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления для БЗР-сплава  $Ni_{62,5}Al_{37,5}$  при нагреве и охлаждении

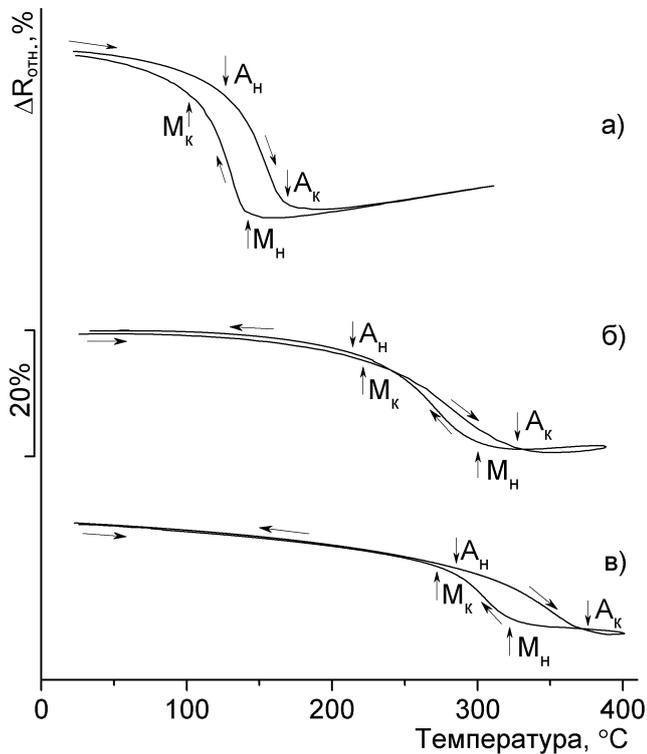


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления для БЗР сплавов при нагреве и охлаждении:  
а –  $Ni_{64}Al_{36}$ ; б –  $Ni_{65}Al_{35}$ , в –  $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$

С увеличением содержания никеля в мартенситных сплавах Ni-Al увеличивается температура МП [10].

В БЗР-сплаве  $Ni_{64}Al_{36}$  «перегибы» на кривой электросопротивления, характерные для МП, появляются и в области положительных температур (рис. 2 а). При нагреве со скоростью 5 °С/мин до 300 °С, а затем охлаждении обратное и прямое мартенситное превращение полностью обратимо.

Таблица 1. Температуры мартенситного превращения в БЗР-сплавах

Сплав	$M_H, ^\circ C$	$M_K, ^\circ C$	$A_H, ^\circ C$	$A_K, ^\circ C$
$Ni_{62,5}Al_{37,5}$	-52	-95	-85	-40
$Ni_{64}Al_{36}$	142	108	126	169
$Ni_{65}Al_{35}$	317	224	211	352
$Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$	331	274	287	389

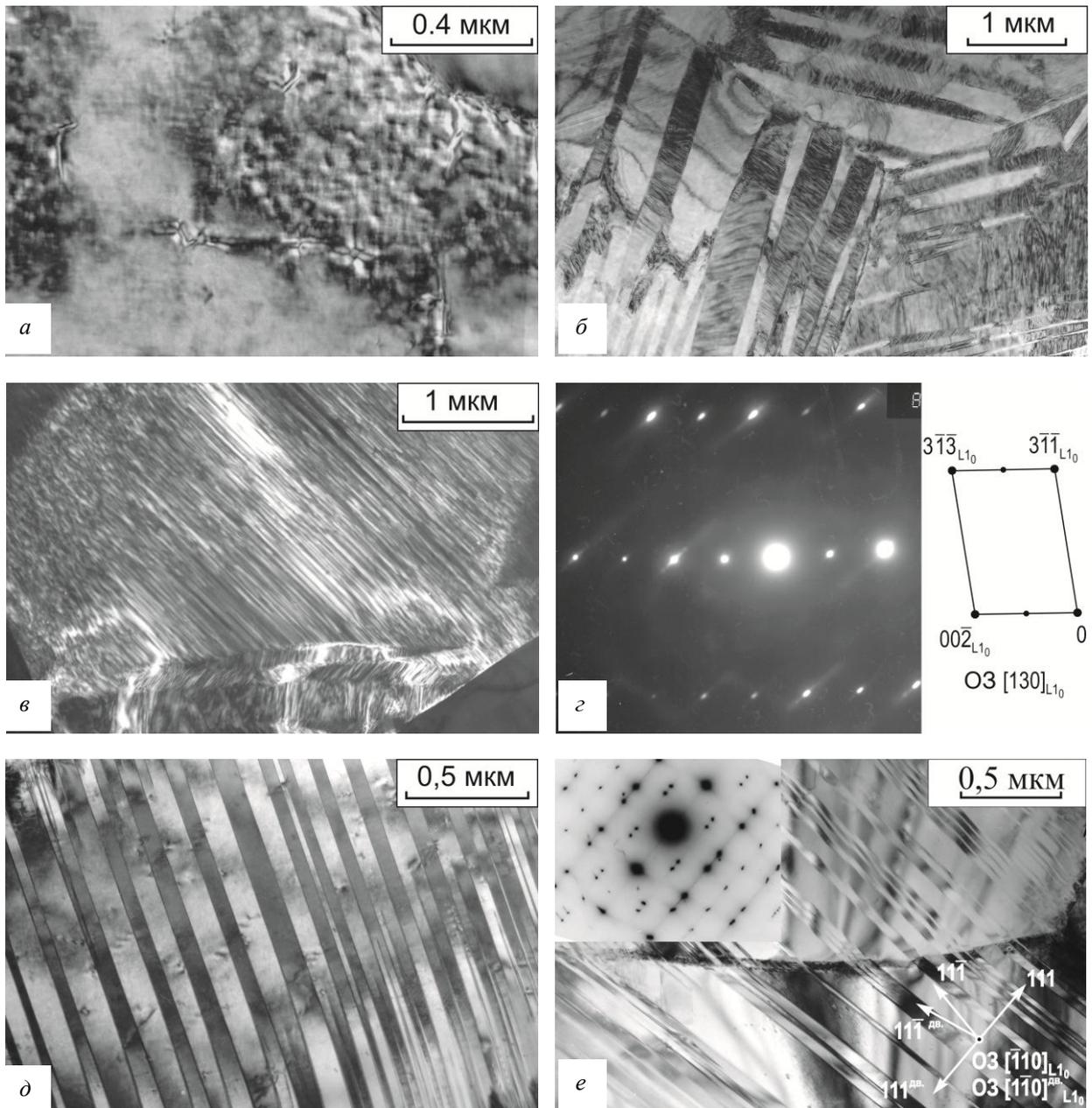
Ранее отмечалось [16], что во время медленного нагрева мартенситных сплавов Ni-Al с высокими температурами обратного МП происходит старение мартенсита с выделением фазы типа  $A_5B_3(Ni_5Al_3)$ , в результате чего нарушается обратимость мартенситного превращения. В своих предыдущих работах мы показали, что в БЗР-сплавах  $Ni_{65}Al_{35}$  и  $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$  при нагреве со скоростью 1–5 °С/мин происходит распад мартенсита ( $L1_0 \rightarrow L1_0' + A_5B_3(Ni_5Al_3)$ ) [20; 22; 23]. В БЗР-сплаве  $Ni_{65}Al_{35}$  наблюдается полная потеря обратимости МП, тогда как в БЗР-сплаве  $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$  – частичная [20].

Для того чтобы определить температуры МП в БЗР-сплавах  $Ni_{65}Al_{35}$  и  $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$ , ленточные образцы были нагреты со скоростью 75 °С/мин (рис. 2 б, в). Во время такого быстрого нагрева не успевают произойти старение мартенсита. Поэтому на кривой электросопротивления при нагреве и охлаждении появляются обычные, характерные для мартенситного превращения «перегибы». После охлаждения электросопротивление возвращается к прежнему значению. Таким образом, при очень быстром нагреве сохраняется обратимость мартенситных превращений. Получилось определить температуры прямого и обратного МП для обоих сплавов (см. табл. 1).

Определим типы мартенсита, образующегося в БЗР-сплавах Ni-Al.

После быстрой закалки из расплава сплавы кристаллизуются с размером зерна 0,5–4 мкм. Сплав  $Ni_{62,5}Al_{37,5}$  остается в метастабильном аустенитном состоянии с решеткой B2 и имеет характерный «твидовый» контраст на электронно-микроскопических фотографиях, указывающий на предпереходное состояние (рис. 3 а). Остальные сплавы  $Ni_{64}Al_{36}$ ,  $Ni_{65}Al_{35}$ , и  $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$  претерпевают мартенситное превращение (см. рис. 3 б–е). По данным дифракции, этот мартенсит идентифицируется как мартенсит с решеткой  $L1_0$ . Мартенсит представляет собой пакеты плоскопараллельных мартенситных пластин с прямолинейными границами соприкосновения. Пластины находятся в двойниковой ориентации по плоскости  $\{111\}_{L1_0}$ . После быстрой закалки из расплава в зерне в большинстве случаев образуется только один пакет мартенситных пластин.

Как мы писали ранее [20], в наиболее пересыщенных по Ni и Co БЗР-сплавах  $Ni_{65}Al_{35}$  и  $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$  обычно формируются пакеты разнотолщинных



**Рис. 3.** Исходная структура БЗР-сплавов  $Ni_{62,5}Al_{37,5}$  (а) и  $Ni_{64}Al_{36}$  (б–з),  $Ni_{65}Al_{35}$  (д),  $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$  (е): а, б, д, е – светлопольные изображения; в – ТП-изображение в рефлексе  $(001)L1_0$ ; з – микродифракция с участка (в) и схема ее расширения

(в интервале 50–150 нм) пластинок, лишенных внутреннего микродвойничкования (рис. 3 д, е). Иногда внутри более толстых пластинок можно видеть одиночные нерегулярные микродефекты (по-видимому, наследуемые от В2-аустенита закалочные дислокации) и слабый твидоподобный дифракционный контраст (рис. 3 д, е). В БЗР-сплаве  $Ni_{64}Al_{36}$ , менее богатому по никелю, мартенситные пластины внутренне двойничкованы и наблюдаются участки остаточного аустенита (рис. 3 б). В этом сплаве встречаются также зерна со структурой тонкопластинчатого мартенсита, больше похожего на длиннопериодный мартенсит 14М (рис. 3 в). Однако на электроннограммах, полученных с локальных участков, не удается обнаружить характерные для такой решетки сверхструктурные рефлексы (рис. 3 г).

Для всех БЗР-сплавов было проведено рентгеноструктурное исследование (см. рис. 4), которое позволяет анализировать значительно большие области сплава, чем при ТЭМ-исследовании.

На рис. 4 а представлена рентгенограмма БЗР-сплава  $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ . Рентгеновские линии представляют собой узкие пики. При больших углах  $2\theta$  появляется дублет, связанный с  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  излучением Cu. На рентгенограмме присутствуют линии только одной фазы с упорядоченной решеткой В2. Определен параметр решетки В2, равный  $a=2,8584 \text{ \AA}$  (см. табл. 2).

В сплаве  $Ni_{64}Al_{36}$  количество рентгеновских пиков на рентгенограмме увеличилось (рис. 4 б) по сравнению со сплавом  $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ . Анализ рентгенограммы показал, что большая часть линий принадлежит мартенситной

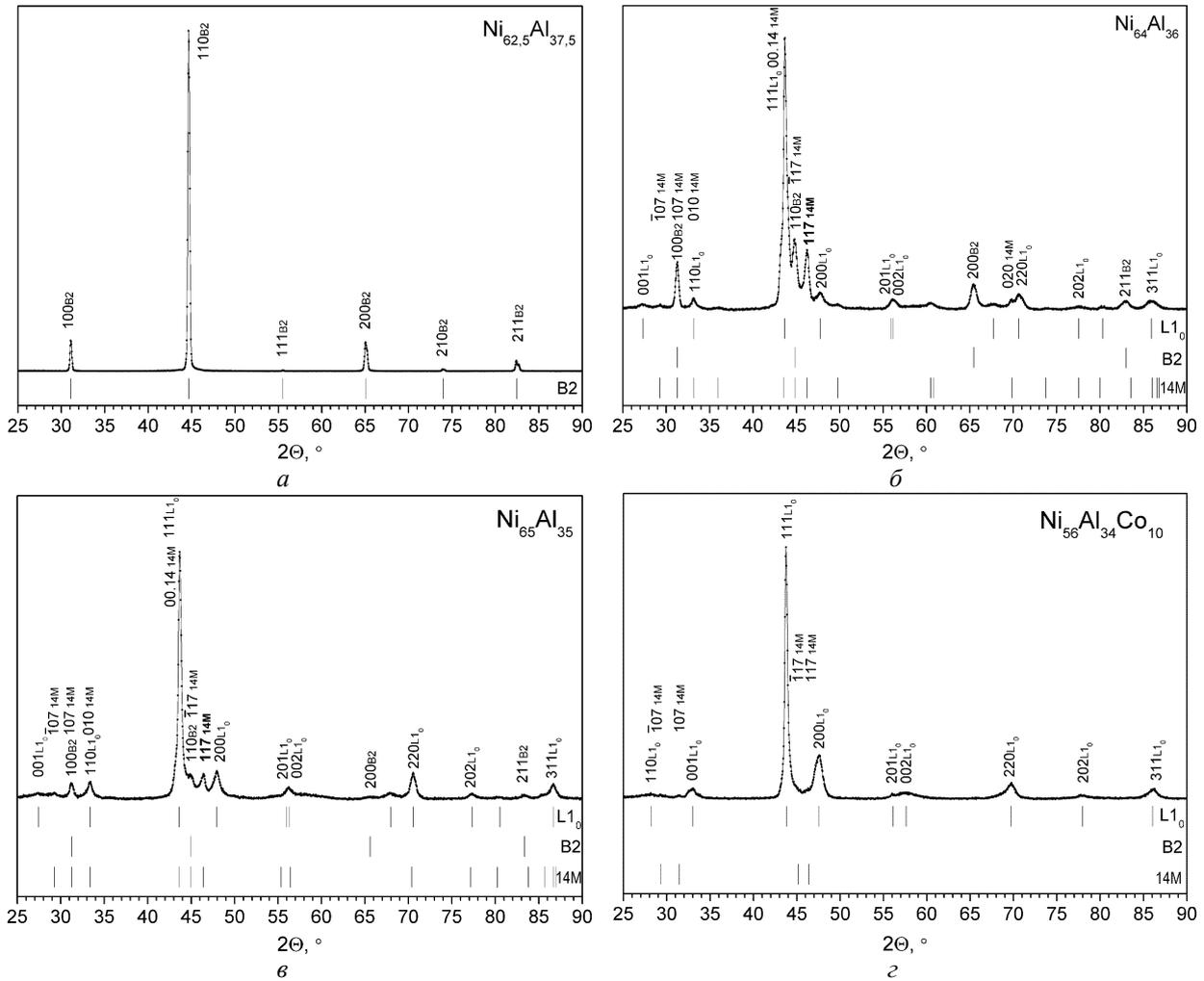


Рис. 4. Рентгенограммы БЗР-сплавов в исходном состоянии:  
 а –  $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ , б –  $Ni_{64}Al_{36}$ , в –  $Ni_{65}Al_{35}$ , г –  $Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$

Таблица 2. Параметры решетки сплавов по данным рентгеноструктурного исследования

Сплав	L10			B2	14M, расчет		
	a, Å	c, Å	c/a		a, Å	b, Å	$\beta$ , °
$Ni_{62,5}Al_{37,5}$	-	-	-	2,8584	-	-	-
$Ni_{64}Al_{36}$	3,7883	3,2459	0,8568	2,8449	4,2085	2,6787	94,73
$Ni_{65}Al_{35}$	3,7742	3,2499	0,8610	2,8369	4,2053	2,6688	94,85
$Ni_{56}Al_{34}Co_{10}$	3,8083	3,1926	0,8383		-	-	-

фазе  $L1_0$ . Однако на рентгенограмме присутствуют и другие пики, которые не принадлежат  $L1_0$ . Часть таких линий можно интерпретировать как отражения от остаточного аустенита со сверхструктурной решеткой B2 (это линии 100, 110, 200, 211). Можно сравнить интенсивности этих линий с интенсивностью пиков для сплава  $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ . Видно, что соотношение пиков B2 в БЗР-сплавах  $Ni_{64}Al_{36}$  и  $Ni_{62,5}Al_{37,5}$  при данных условиях съемки разное. Причина этого, скорее всего, различное текстурованное состояние, а также, возможно, появление отражений от дополнительных фаз с совпадающими линиями. Слева от линии  $(200)L1_0$  располагается достаточно сильная линия, которая не относится

к B2 или  $L1_0$  фазам. Известно, что в крупнокристаллических сплавах на основе Ni-Al возможно образование периодической структуры 14M (или 7R) [6; 7; 9]. Параметры 14M решетки были рассчитаны из определенных в настоящей работе параметров решетки  $L1_0$  (см. табл. 2) в соответствии с [9; 24; 25]. Сильная линия между двумя сильными пиками  $(110)B2$  и  $(200)L1_0$  совпадает с интенсивной линией  $(117)_{14M}$  для мартенсита 14M на рассчитанном рентгеновском профиле. Присутствие сильной линии  $(117)_{14M}$  позволяет говорить о наличии 14M мартенсита. Это единственная интенсивная линия, не совпадающая с отражениями от  $L1_0$  и B2, которая также обнаружена в работе [17] в сплавах Ni-Al. Часть

пиков от 14М мартенсита совпадает с отражениями от В2: это линии (107)14М и (100)<sub>В2</sub>, (-117)14М и (110)<sub>В2</sub>. Другая часть пиков от 14М совпадает с линиями от L1<sub>0</sub>: это (010)14М и (110)L1<sub>0</sub>, (0.0.14)14М и (111)L1<sub>0</sub>. Имеются и другие отражения фазы 14М, совпадающие с рефлексами L1<sub>0</sub> и В2 фаз. Таким образом, на экспериментальной рентгенограмме достаточно трудно разделить фазы 14М, В2 и L1<sub>0</sub>, но их присутствие наиболее вероятно. Линии 200<sub>В2</sub> и 211<sub>В2</sub> также присутствуют на рентгенограмме. Линия 211<sub>В2</sub> не совпадает с другими линиями фаз (L1<sub>0</sub> и 14М). Другими словами, небольшое количество аустенитной В2 фазы имеется в БЗР-сплаве Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub>. При ТЭМ-анализе обнаруживается преобладающая фаза L1<sub>0</sub>.

Рентгеновские профили БЗР-сплавов Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> и Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub> похожи (рис. 4 б, в). Однако интенсивности линий от фазы В2 в сплаве Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> уменьшились почти в 2 раза. Это относится к линиям (100)<sub>В2</sub>, (110)<sub>В2</sub> и (200)<sub>В2</sub>, что свидетельствует об уменьшении объемной доли непревращенной аустенитной фазы в сплаве с большим содержанием Ni. При угле 2Θ~46° на рентгенограмме наблюдается линия, которая не относится к L1<sub>0</sub>, или В2, как и в сплаве Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub>. Рассчитав параметры 14М мартенсита, удалось идентифицировать этот пик. Это линия – отражение от мартенсита со структурой 14М. Объемная доля мартенсита 14М уменьшилась, если сравнивать со сплавом Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub>. Определить точно объемные доли В2 фазы и 14М мартенсита достаточно трудно из-за наличия текстуры в БЗР-сплаве, малой интенсивности линий, а самое главное – наложения отражений от L1<sub>0</sub>, В2 и 14М.

В БЗР-сплаве Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> рентгенографический профиль сильно отличается от сплавов Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub> и Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub>. Количество пиков уменьшилось, линии уширены. Расшировка рентгенограммы показала присутствие линий мартенсита L1<sub>0</sub>. Сильные линии (111)L1<sub>0</sub> и (200)L1<sub>0</sub> имеют небольшое уширение у основания рентгеновских пиков. Уширение может быть связано с образованием небольшого количества второй мартенситной фазы 14М. Линии (200)<sub>В2</sub> и (211)<sub>В2</sub> не обнаружены. Таким образом, БЗР-сплав Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> находится полностью в мартенситном состоянии с основной фазовой составляющей мартенсит L1<sub>0</sub>.

В литературе ранее сообщалось, что в мартенситном БЗР-сплаве Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> в зерне возможна ликвация по химическому составу, а в структуре обнаружен тонкопластинчатый мартенсит [26]. Данные рентгеноструктурного исследования в настоящей работе подтверждают, что в БЗР-сплавах Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub> и Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> наряду с преобладающей фазой L1<sub>0</sub> мартенсита в структуре наблюдается небольшое количество остаточной аустенитной фазы В2 и мартенсита 14М. Сплав, легированный кобальтом, Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> находится полностью в мартенситном состоянии L1<sub>0</sub>.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение содержания никеля от 64 до 65 ат. % в сплавах Ni-Al, а также введение кобальта позволяет получить высокотемпературный эффект памяти формы (ВТЭПФ) при реализации обратимых мартенситных превращений при повышенных температурах (250–370 °С).

В БЗР-сплавах Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub> и Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> с помощью рентгенографического анализа обнаружено наличие небольшого количества 14М мартенсита наряду с основной мартенситной фазой L1<sub>0</sub> и остаточным аустенитом.

*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Структура» № 01201463331 (проект № 15-9-2-16).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвинов В.С., Зеленин Л.П., Шкляр Р.Ш. Бездиффузионное превращение в Ni-Al сплавах с решеткой хлористого цезия // Физика металлов и материаловедение. 1971. Т. 31. № 1. С. 138–142.
2. Enami K., Nenno S. Memory effect in Ni-36.8 at. Pct Al martensite // Metallurgical Transactions. 1971. Vol. 2. № 5. P. 1487–1490.
3. Шкляр Р.Ш., Литвинов В.С., Панцырева Е.Г. Высокотемпературное рентгеноструктурное исследование фазовых превращений в сплаве Ni-Al // Физика металлов и материаловедение. 1971. Т. 32. № 1. С. 181–194.
4. Au Y.K., Wayman C.M. Thermoelastic behavior of the martensitic transformation in β' NiAl alloys // Scripta Metallurgica. 1972. Vol. 6. № 12. P. 1209–1214.
5. Архангельская А.А., Богачев И.Н., Литвинов В.С., Панцырева Е.Г. Фазовые превращения в сплавах никель-алюминий с решеткой хлористого цезия // Физика металлов и материаловедение. 1972. Т. 34. № 3. С. 541–546.
6. Chakravorty S., Wayman C.M. The thermoelastic martensitic transformation in β' Ni-Al alloys: II. Electron microscopy // Metallurgical Transactions A. 1976. Vol. 7. № 4. P. 569–582.
7. Enami K., Nagasawa A., Nenno S. On the premartensitic transformation in the Ni-Al β<sub>1</sub> alloy: Reply to the comment by A. Lasalmonie // Scripta Metallurgica. 1978. Vol. 12. № 3. P. 223–226.
8. Литвинов В.С., Архангельская А.А. Мартенситное превращение в β-сплавах Ni-Co-Al // Физика металлов и материаловедение. 1977. Т. 44. № 4. С. 826–833.
9. Martynov V.V., Enami K., Khandros L.G., Tkachenko A.V., Nenno S. Stress-induced martensitic transformation and a new 7-layer martensite phase in the 63.1Ni-Al alloy // Journal De Physique. 1982. Vol. 43. № 12. P. c4.659–c4.660.
10. Khadkikar P.S., Locci I.E., Vedula K., Michal G.M. Transformation to Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> in a 63.0 At. Pct Ni-Al alloy // Metallurgical Transactions A. 1993. Vol. 24. № 1. P. 83–94.
11. Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Пугачева Н.Б. Упрочняющие защитные покрытия в машиностроении. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 241 с.
12. Корнилов И.И. Металлиды – новая основа жаропрочных материалов // Металловедение и термическая обработка металлов. 1967. № 11. С. 3–12.
13. Вестбрук Д.М. Исследования и перспективные применения интерметаллических соединений // Металловедение и термическая обработка металлов. 1971. № 4. С. 74–80.
14. Литвинов В.С., Архангельская А.А. Упорядочение никель-алюминиевого мартенсита // Физика

- металлов и материаловедение. 1977. Т. 43. № 5. С. 1044–1051.
15. Enami K., Nenno S. New Ordered Phase in Tempered 63.8Ni-1Co-Al Martensite // Transactions of the Japan Institute of Metals. 1978. Vol. 19. № 10. P. 571–580.
  16. Kennon N.F., Dunne D.P., Zhu J.H. Effect of precipitation on martensitic transformation and shape memory behaviour in rapidly solidified Ni<sub>66</sub>Al<sub>34</sub> // Journal de physique IV. 1995. № 5. P. c8-1041–c8-1046.
  17. Potapov P.L., Song S.Y., Udovenko V.A., Prokoshkin S.D. X-ray Study of Phase Transformation in Martensitic Ni-Al Alloy // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 1997. Vol. 28. № 5. P. 1133–1142.
  18. Столофф Н.С., Дэвис Р.Г. Механические свойства упорядочивающихся сплавов. М.: Металлургия, 1969. 113 с.
  19. Грейль Е.М. Механические свойства металлических соединений. М.: Металлургиздат, 1962. 300 с.
  20. Косицын С.В., Валиуллин А.И., Катаева Н.В., Косицына И.И. Исследование микрокристаллических сплавов на основе моноалюминид никеля с высокотемпературным термоупругим мартенситным превращением. 1. Резистометрия сплавов Ni-Al и Ni-Al-X (X= Co, Si, Cr) // Физика металлов и металловедение. 2006. Т. 102. № 4. С. 418–432.
  21. Поварова Л.Б., Филин С.А., Масленков С.Б. Фазовые равновесия с участием β-фазы в системах Ni-Al-Me (Me-Co, Fe, Mn, Cu) при 900 и 1100°C // Металлы. 1993. № 1. С. 191–205.
  22. Косицын С.В., Валиуллин А.И., Катаева Н.В., Косицына И.И. Исследование микрокристаллических сплавов на основе моноалюминид никеля с высокотемпературным термоупругим мартенситным превращением. 2. Построение изотермических диаграмм распада пересыщенного твердого раствора сплавов Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> и Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> // Физика металлов и материаловедение. 2006. Т. 102. № 4. С. 433–447.
  23. Катаева Н.В., Валиуллин А.И., Косицын С.В. Влияние распада пересыщенного β- твердого раствора в быстрозакристаллизованных из расплава Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> и Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> на обратимость мартенситного превращения // Физика металлов и материаловедение. 2009. Т. 107. № 3. С. 278–286.
  24. Noda Y., Shapiro S.M., Shirane G., Yamada Y., Tanner L.E. Martensitic transformation of a Ni-Al alloy. I. Experimental results and approximate structure of the seven-layered phase // Physical Review B. 1990. Vol. 42. № 16. P. 10397–10404.
  25. Murakami Y., Otsuka K., Hanada S., Watanabe S. Self-accommodation and morphology of 14M (7R) martensites in an Ni-370at. %Al alloy // Materials Science and Engineering A. 1994. Vol. 189. № 1-2. P. 191–199.
  26. Potapov P.L., Ochin P., Pons J., Schryvers D. Nanoscale inhomogeneities in melt-spun Ni-Al // Acta materialia. 2000. Vol. 48. № 15. P. 3833–3845.
  2. Enami K., Nenno S. Memory effect in Ni-36.8 at. Pct Al martensite. *Metallurgical Transactions*, 1971, vol. 2, no. 5, pp. 1487–1490.
  3. Shklyar R.Sh., Litvinov V.S., Pantsyreva E.G. High-temperature X-ray diffraction analysis of phase transformations in Ni-Al alloys. *Fizika metallov i materialovedenie*, 1971, vol. 32, no. 1, pp. 181–194.
  4. Au Y.K., Wayman C.M. Thermoelastic behavior of the martensitic transformation in β' NiAl alloys. *Scripta Metallurgica*, 1972, vol. 6, no. 12, pp. 1209–1214.
  5. Arkhangel'skaya A.A., Bogachev I.N., Litvinov V.S., Pantsyreva Ye.G. Phase transformations in nickel-aluminium alloys with a caesium chloride lattice. *Physics of Metals and Metallography*, 1972, vol. 34, no. 3, pp. 89–94.
  6. Chakravorty S., Wayman C.M. The thermoelastic martensitic transformation in β' Ni-Al alloys: II. Electron microscopy. *Metallurgical Transactions A*, 1976, vol. 7, no. 4, pp. 569–582.
  7. Enami K., Nagasawa A., Nenno S. On the premartensitic transformation in the Ni-Al β<sub>1</sub> alloy: Reply to the comment by A. Lasalmonie. *Scripta Metallurgica*, 1978, vol. 12, no. 3, pp. 223–226.
  8. Litvinov V.S., Arkhangel'skaya A.A. Martensitic transformation in beta alloys of Ni-Co-Al. *Physics of Metals and Metallography*, 1977, vol. 44, no. 4, pp. 131–137.
  9. Martynov V.V., Enami K., Khandros L.G., Tkachenko A.V., Nenno S. Stress-induced martensitic transformation and a new 7-layer martensite phase in the 63.1Ni-Al alloy. *Journal de Physique*, 1982, vol. 43, no. 12, pp. c4.659–c4.660.
  10. Khadkikar P.S., Locci I.E., Vedula K., Michal G.M. Transformation to Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> in a 63.0 At. Pct Ni-Al alloy. *Metallurgical Transactions A*, 1993, vol. 24, no. 1, pp. 83–94.
  11. Guzanov B.N., Kositsyn S.V., Pugacheva N.B. *Uprochnyayushchie zashchitnye pokrytiya v mashinostroenii* [Strengthening protection coatings in machine industry]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2003. 241 p.
  12. Kornilov I.I. Intermetallic compounds—A new base for heat-resisting materials. *Metal Science and Heat Treatment*, 1967, vol. 9, no. 11, pp. 802–809.
  13. Vestbruk D.M. Research and prospective application of intermetallic compounds. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 1971, no. 4, pp. 74–80.
  14. Litvinov V.S., Arkhangel'skaya A.A. Ordering of nickel-aluminium martensite. *Physics of Metals and Metallography*, 1977, vol. 43, no. 5, pp. 127–133.
  15. Enami K., Nenno S. New Ordered Phase in Tempered 63.8Ni-1Co-Al Martensite. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1978, vol. 19, no. 10, pp. 571–580.
  16. Kennon N.F., Dunne D.P., Zhu J.H. Effect of precipitation on martensitic transformation and shape memory behaviour in rapidly solidified Ni<sub>66</sub>Al<sub>34</sub>. *Journal de physique IV*, 1995, no. 5, pp. c8-1041–c8-1046.
  17. Potapov P.L., Song S.Y., Udovenko V.A., Prokoshkin S.D. X-ray Study of Phase Transformation in Martensitic Ni-Al Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 1997, vol. 28, no. 5, pp. 1133–1142.
  18. Stoloff N.S., Davies R.G. *Mekhanicheskie svoystva uporyadochivayushchikh splavov* [The Mechanical

## REFERENCES

1. Litvinov V.S., Zelenin L.P., Shklyar R.Sh. Diffusionless transformation in Ni-Al alloys with cesium chloride lattice. *Fizika metallov i materialovedenie*, 1971, vol. 31, no. 1, pp. 138–142.

- Properties of Ordered Alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969. 113 p.
19. *Mekhanicheskie svoystva metallicheskih soedineniy* [Mechanical properties of intermetallic compounds]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1962. 300 p.
  20. Kositsyn S.V., Valiullin A.I., Kataeva N.V., Kositsyna I.I. Investigation of Microcrystalline NiAl-Based Alloys with High-Temperature Thermoelastic Martensitic Transformation: I. Resistometry of the Ni-Al and Ni-Al-X (X = Co, Si, or Cr) Alloys. *Physics of metals and metallography*, 2006, vol. 102, no. 4, pp. 406–420.
  21. Povarova K.B., Filin S.A., Maslenko S.B. Phase equilibria in the Ni-Al-Me (Me-Co, Fe, Mn, Cu) systems in vicinity of  $\beta$ -phase at 900 and 11000° C. *Izvestia Akademii nauk SSSR. Metally*, 1993, no. 1, pp. 191–205.
  22. Kositsyn S.V., Valiullin A.I., Kataeva N.V., Kositsyna I.I. Investigation of Microcrystalline NiAl-Based Alloys with High-Temperature Thermoelastic Martensitic Transformation: II. Construction of Isothermal Diagrams of Decomposition of a Supersaturated  $\beta$  Solid Solution of Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> and Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> Alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 2006, vol. 102, no. 4, pp. 406–420.
  23. Kataeva N.V., Laliullin A.I., Kositsyn S.V. Effect of the decomposition of the supersaturated  $\beta$  solid solution in melt-quenched Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> and Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> alloys on the reversibility of the martensitic transformation. *Physics of metals and metallography*, 2009, vol. 107, no. 3, pp. 262–269.
  24. Noda Y., Shapiro S.M., Shirane G., Yamada Y., Tanner L.E. Martensitic transformation of a Ni-Al alloy. I. Experimental results and approximate structure of the seven-layered phase. *Physical Review B*, 1990, vol. 42, no. 16, pp. 10397–10404.
  25. Murakami Y., Otsuka K., Hanada S., Watanabe S. Self-accommodation and morphology of 14M (7R) martensites in an Ni-370at. %Al alloy. *Materials Science and Engineering A*, 1994, vol. 189, no. 1-2, pp. 191–199.
  26. Potapov P.L., Ochinnikov P., Pons J., Schryvers D. Nanoscale inhomogeneities in melt-spun Ni-Al. *Acta materialia*, 2000, vol. 48, no. 15, pp. 3833–3845.

#### 14M MARTENSITE FORMATION IN MICROCRYSTALLINE NI-AL ALLOYS

© 2015

A.I. Valiullin, researcher

V.V. Sagradze, corresponding member, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, chief researcher, research head of department of Mechanical properties of metals

N.V. Kataeva, PhD (Engineering), senior researcher

V.I. Voronin, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher

M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg (Russia)

**Keywords:** martensitic transformation; 14M martensite; Ni-Al; high-temperature shape memory effect; rapid crystallization from liquid alloy.

**Abstract:** Ni-Al alloys are considered the materials with high-temperature shape memory effect. However, being in coarse-crystalline state, Ni-Al alloys have low ductility. By performing grain refinement, it is possible to improve the alloys ductility. For example, it is possible to use the ultrarapid crystallization on revolving drum. The grain refinement will cause the structure dispersion.

In this paper, the authors made an attempt to detect a 14M martensite in Ni-Al alloys - Ni<sub>62,5</sub>Al<sub>37,5</sub>, Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub>, Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> and Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> (at. %) - produced by melt spinning on the revolving steel drum.

Tape samples having thickness of 30  $\mu$ m and the grain-size of 0.5–4  $\mu$ m were produced in the result of rapid crystallization. Using the resistometric measurement, the authors determined the temperatures of the direct and the reverse martensitic transformations in all alloys under examination. The authors could determine the martensitic transformation temperatures in Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> and Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> alloys only with the help of rapid heat at the rate of 75 °C/min, as during the slow heat at the rate of 1–5 °C/min the maraging with the A<sub>5</sub>B<sub>3</sub>(Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>) type phase takes place, which causes the loss of martensitic transformation reversibility. The alloys' structure is studied with the help of transmission electron microscopy. At room temperature, Ni<sub>62,5</sub>Al<sub>37,5</sub> alloy stays in metastable austenitic condition with B2 lattice and Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub>, Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> and Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> alloys go through martensitic transformation. The structure in Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> and Ni<sub>56</sub>Al<sub>34</sub>Co<sub>10</sub> alloys consists of plate martensite depleted of inner fine-scale twinning, whilst the Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub> alloy structure consists of thin-plate martensite and retained austenite. According to the microdiffraction data, martensite in three alloys is recognized as martensite with L1<sub>0</sub> lattice. Using the radiographic analysis, the authors determined in Ni<sub>64</sub>Al<sub>36</sub> and Ni<sub>65</sub>Al<sub>35</sub> alloys a small amount of 14M martensite as well as the major martensitic L1<sub>0</sub> phase and the retained austenite.