

05,11

## Магнитоуправляемые термоупругие мартенситные превращения и свойства мелкозернистого сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$

© В.Г. Пушин<sup>1,2</sup>, Е.Б. Марченкова<sup>1</sup>, А.В. Королев<sup>1,2</sup>, Н.И. Коуров<sup>1</sup>,  
Е.С. Белослудцева<sup>1</sup>, А.В. Пушин<sup>1</sup>, А.Н. Уксусников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: pushin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 25 октября 2016 г.)

В интервале температур 2–400 К проведены сравнительные исследования физических характеристик (электросопротивления, магнитной восприимчивости, намагниченности, деформации на изгиб и степени восстановления формы при последующем нагреве) литого и быстрозакаленного из расплава ферромагнитного сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ . Полученные данные сопоставлены с результатами изучения структурно-фазовых превращений, выполненных методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и рентгенодифрактометрии. Установлено влияние быстрой закалки на микроструктуру, магнитное состояние, критические температуры и особенности термоупругих мартенситных превращений в сплаве. Обнаружено рекордное повышение ресурса его пластичности и термомеханической циклостойкости при изгибе в межкритическом интервале температур и последующем нагреве.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 15-12-10014).

Использовалось аналитическое оборудование ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УрО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44591.396

### 1. Введение

Сплавы на основе интерметаллических соединений  $\text{NiTi}$  ( $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ ) и  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  ( $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , содержание компонентов приведено в at.%) вызывают неослабевающий интерес исследователей благодаря многообразию структурных и фазовых превращений при охлаждении, нагреве и под нагрузкой и, как следствие, их большому инновационному потенциалу [1–4]. Как и во многих сплавах с термоупругими мартенситными превращениями (ТМП) в сплавах этих систем фазовым превращениям предшествует ярко выраженное предпереходное размягчение модулей упругости и смягчение ряда фонновых мод [1–8]. Существенным следствием ТМП в них является наличие эффектов памяти формы (ЭПФ), которые в ферромагнетиках типа  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  могут контролироваться внешним магнитным полем [4] в отличие от других сплавов, например на основе никелида титана [1–3].

$L_{21}$ -сплавы Гейслера на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  при охлаждении и под нагрузкой испытывают последовательные структурные превращения мартенситного типа в фазы с более низкой чем  $L_{21}$  симметрией [9]. Мартенситные фазы могут различаться по типу структуры и имеют не только тетрагональную, но и длиннопериодную, орторомбическую или моноклинно-искаженную решетку [10–12]. При этом разными дифракционными методами регистрируются основные наиболее интенсивные структурные отражения и более слабые экстра-

рефлексы. Интерпретация экстрарефлексов, практически эквидистантно расположенных вдоль определенных направлений обратной решетки, допускает их неоднозначное описание: они могут интерпретироваться как проявление формирования субструктуры, модулированной периодическими сдвигами по системе  $(110)[1\bar{1}0]$  в решетке  $L_{21}$  или как результат появления новых практически соизмеримых фаз с длиннопериодной, почти пятикратной или семикратной укладкой исходных плотноупакованных плоскостей  $(110)L_{21}$ . Такой мартенсит обозначается как пятислойный типа  $(3\bar{2})$ , или  $5M$ , или семислойный типа  $(5\bar{2})$ , или  $7M$  [10–12]. При другом выборе описания типа кристаллической решетки указанные мартенситные фазы обозначаются как  $10M$  и  $14M$  соответственно.

При ТМП под механической нагрузкой возможно образование еще одной фазы — объемно центрированной тетрагональной (ОЦТ) мартенситной фазы, степень тетрагональности которой  $c/a \sim 1.2$ , а направление оси  $c$  при деформации монокристалла  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  устанавливается вдоль оси растяжения или перпендикулярно оси сжатия [13]. Такая же немодулированная ОЦТ-фаза (NM), тетрагональность которой варьируется в зависимости от химического состава в пределах  $c/a \sim 1.18–1.23$ , может возникать при охлаждении в нестехиометрических сплавах [12].

Из данных структурной нейтронографии [9] известно, что аустенитная высокотемпературная фаза

в стехиометрическом интерметаллическом соединении  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  — прототипе исследуемого в настоящей работе сплава — имеет атомно-упорядоченную кристаллическую сверхструктуру  $L2_1$  (типа Гейслера). Структура нестехиометрических сплавов на основе данного соединения изучена менее подробно и в основном методами рентгенографии и дифракции электронов. Вследствие близости атомных факторов рассеяния химических элементов, входящих в сплавы, остаются не вполне выясненными тип и степень атомного упорядочения сплавов в высокотемпературном состоянии и их влияние на ТМП и ЭПФ [4,9,14]. Недостаточно изучена реальная структура данных сплавов и в случае использования методов синтеза и внешних воздействий, приводящих к существенно неравновесным состояниям [4,13,14].

Среди ферромагнитных сплавов на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , обладающих магнитоуправляемыми ЭПФ, нестехиометрический сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  занимает особое место [15–20]. Его температуры начала и конца прямого ( $M_s, M_f$ ) и обратного ( $A_s, A_f$ ) ТМП, определяющие ЭПФ, и температура Кюри  $T_C$  близки к комнатной, и это удобно как при выполнении исследований, так и в случае возможного практического использования. В свою очередь интерес к технологии сверхбыстрой закалки из расплава (БЗР) обусловлен прежде всего стремлением к созданию более пластичных ультрамелкозернистых состояний в сплавах, так как катастрофическим недостатком обычных литых крупнозернистых сплавов данной системы является их чрезвычайная хрупкость [21]. Поэтому в настоящей работе выполнены сравнительные исследования структуры и физических свойств литого ферромагнитного сплава состава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , полученного в исходном атомно-упорядоченном состоянии с типом решетки  $L2_1$ , и БЗР-сплава того же химического состава.

## 2. Материалы и методика исследований

Сплав номинального состава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  (в at.%) был изготовлен методом дуговой плавки в инертной среде на водоохлаждаемом медном поду. Исходными компонентами служили высокочистые металлы (чистотой 99.99%). Слитки сплава подвергались длительному гомогенизирующему отжигу, а затем из них электроискровым методом вырезались образцы в виде пластин для измерений физических свойств и структурно-фазовых исследований.

Сверхбыстрое охлаждение выполнялось в инертной среде методом спиннингования струи расплава на быстро вращающемся медном барабане со скоростью охлаждения  $10^5$  K/s, в результате чего были получены образцы в виде тонких (толщиной  $40\ \mu\text{m}$ ) и достаточно пластичных лент (химический состав приведен в табл. 1) в отличие от хрупких образцов исходного литого сплава того же интегрального химического состава.

**Таблица 1.** Химический состав исследуемого БЗР-сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$

Элемент	Содержание	
	wt.%	at.%
Mn	18.89	20.87
Ni	52.21	53.97
Ga	28.90	25.16

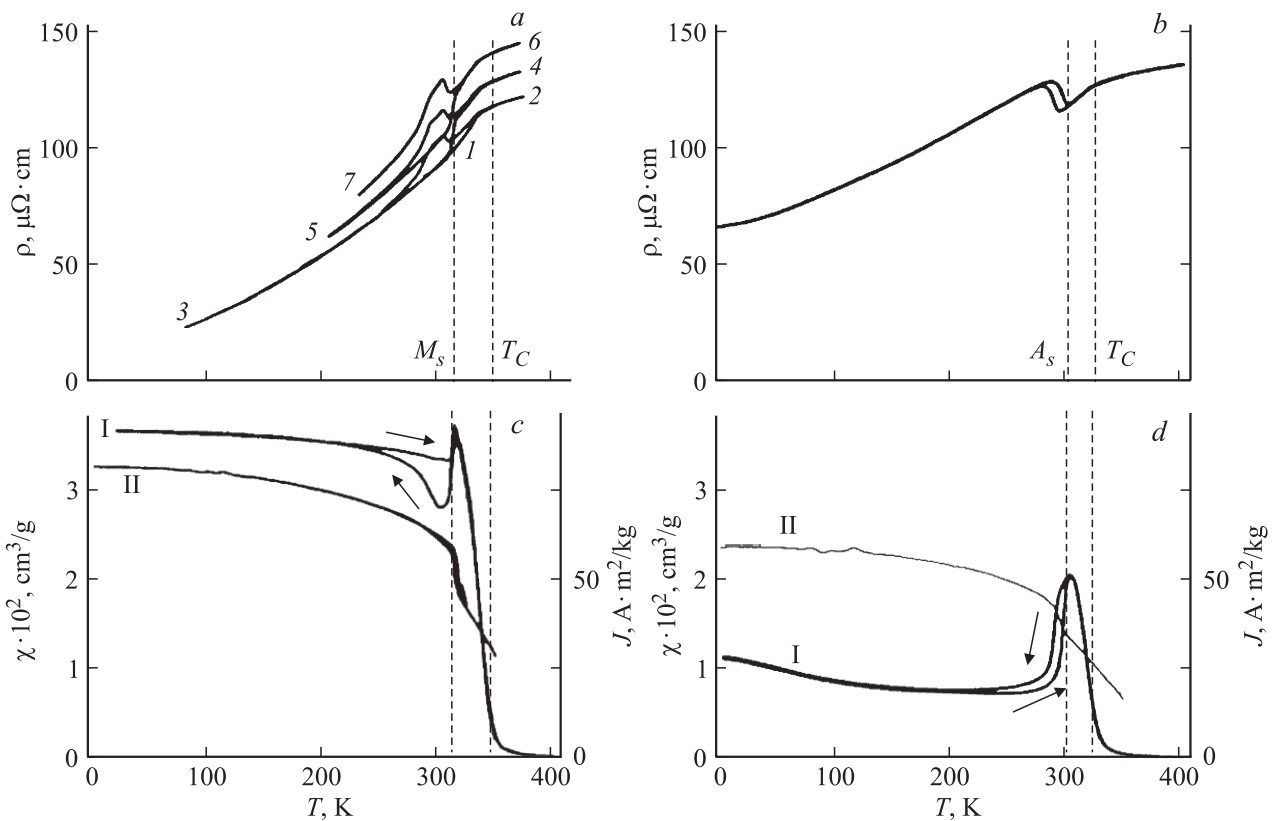
Сплавы изучались в исходном литом состоянии, после БЗР и отжига. Измерялись электрическое сопротивление по схеме двойного моста, магнитная восприимчивость и намагниченность в широком интервале температур (2–400 K) на вибромагнитометре VSM (LAKE SHORE) и СКВИД-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design), деформация образцов при изгибе и степень восстановления их формы за счет ЭПФ при нагреве.

Электронно-микроскопические исследования проводились на трансмиссионных электронных микроскопах (ТЕМ) JEM-200CX (JEOL), Теснаи G<sup>2</sup> 30 и CM 30 (FEI), а также на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Quanta-200 Pegasus (FEI), оборудованном системами энергодисперсионного анализа и анализа методом дифракции обратно рассеянных электронов. Рентгеновский анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

## 3. Электросопротивление сплавов

При температурах выше комнатной ( $T$  больше  $A_f$  и  $T_C$ ) величина удельного электросопротивления в исследованном сплаве  $\rho$  составляла более  $120\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$  и слабо зависела от его микроструктурного состояния (литого или после БЗР). В парамагнитном состоянии  $\rho(T)$  определяется в основном фоновой и магнитной составляющими, которые практически не зависят от способа получения данных сплавов в условиях достаточно близких значений их точек Кюри и температур Дебая, а также величины эффективного момента  $\mu_{\text{эф}}$  [22,23]. Напротив, в области низких температур ( $T$  много меньше  $M_f$  и  $T_C$ ) величина сопротивления обусловлена прежде всего рассеянием электронов проводимости на неоднородностях кулоновского потенциала в кристалле, т.е. определяется степенью атомного порядка и дефектностью структуры. Поэтому остаточное сопротивление  $\rho_0$  образца исходного атомно-упорядоченного сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  значительно (примерно в 4 раза) меньше, чем  $\rho_0$  быстрозакаленного и, очевидно, частично разупорядоченного сплава того же химического состава.

Из рис. 1, *a, b* и 2 видно, что в зависимости от способа синтеза сплавов поведение  $\rho(T)$ , как и  $\chi(T)$ , сильно изменялось и в окрестности температур ТМП. Для БЗР-сплава в достаточно узком интервале темпе-

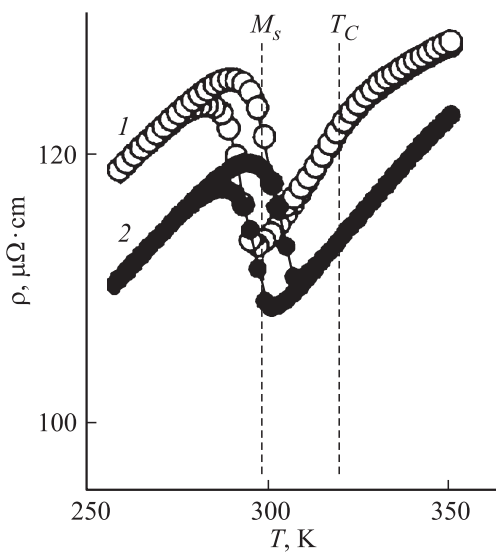


**Рис. 1.** Температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$ , восприимчивости  $\chi(T)$  (I) и намагниченности  $J(H)$  (II) исходного литого (*a, c*) и быстрозакаленного (*b, d*) сплавов; намагниченность  $J$  измерялась при  $H = 4 \text{ MA/m}$ , а восприимчивость  $\chi(T)$  при  $H = 79.6 \text{ kA/m}$ . Для  $\rho(T)$  литого сплава цифрами 1–7 обозначена последовательность циклов измерений.

ратур между кривыми  $\rho(T)$ , полученными при охлаждении и нагреве, наблюдался гистерезис, практически полностью воспроизводимый при многократных циклах нагрев–охлаждение в образце (рис. 1, *b*). При этом

сопротивление в мартенситной фазе (на выходе из скачка кривой  $\rho(T)$  при  $T < M_f$  или  $A_s$ ) всегда больше сопротивления в аустенитной фазе (при температурах несколько более высоких, чем  $M_s$  или  $A_f$ ).

В исходном литом сплаве гистерезис кривых  $\rho(T)$  имел более сложный вид, а температурный интервал, где он наблюдался, значительно больше, чем в быстрозакаленном сплаве (рис. 1, *a*). Как видно из рис. 1, при понижении температуры литого сплава в точке ТМП  $M_s$  увеличение сопротивления также происходило практически скачком, а затем кривая  $\rho(T)$ , снижаясь, испытывала два перегиба, которые могут быть интерпретированы как начало и конец второго мартенсит-мартенситного превращения. При нагреве с ростом температуры сопротивление  $\rho$  увеличивалось, но при фазовом переходе из мартенситной в аустенитную фазу  $\rho(T)$  исходного сплава (в отличие от БЗР) не уменьшалось, а также практически скачком (в узком интервале температур) возрастало, причем величина скачка  $\rho(T)$  в интервале  $M_s - M_f$  при понижении температуры меньше, чем при ее увеличении в интервале  $A_s - A_f$ , а положение скачков кривой  $\rho(T)$  на оси температур в двух указанных случаях не совпадало, собственно определяя гистерезис. Это приводило к тому, что каждый цикл охлаждение–нагрев сопровождался необратимым возрастанием величины электросопротивления образца



**Рис. 2.** Электросопротивление  $\rho(T)$  БЗР-сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  в нулевом магнитном поле (1) и в поле  $H = 7.17 \text{ MA/m}$  (2) в зависимости от температуры.

**Таблица 2.** Критические температуры начала и конца прямого и обратного ТМП литого и БЗР-сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  в зависимости от величины магнитного поля  $H$

Вид сплава	$M_s$ , К	$M_f$ , К	$A_s$ , К	$A_f$ , К	$T_C$ , К
Литой, $H \approx 0$	315	280	315	335	356
БЗР, $H \approx 0$	294	286	290	302	329
БЗР, $H \approx 7.17$ МА/м	298	290	298	306	–

исходного сплава (рис. 1, *a*). Такое anomальное поведение  $\rho(T)$  литого сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  можно объяснить, по-видимому, только прогрессирующим механическим разрушением образца, обусловленным появлением в нем нарушений сплошности (микротрещин) в результате последовательных прямых и обратных ТМП, что было подтверждено при изучении поверхности образцов после измерений  $\rho(T)$ .

По полученным данным измерения  $\rho(T)$  были определены критические температуры ТМП, интервалы между ними и гистерезис ТМП (табл. 2, 3). Обращает на себя внимание, что в сильном магнитном поле напряженностью  $H = 7.17$  МА/м данные температуры увеличились на 4–8 К по сравнению с температурами исходного БЗР-сплава (рис. 2).

#### 4. Магнитные свойства сплавов

Результаты измерений магнитной восприимчивости  $\chi$ , намагниченности  $J$ , а также удельного электросопротивления  $\rho$  в магнитном поле приведены на рис. 1, *c, d* и 2. Видно, что в БЗР-сплаве величины намагниченности  $J(H)$  при  $H = 4$  МА/м и соответственно спонтанного момента, измеренные при  $T = 2$  К, уменьшились практически в 1.5 раза (рис. 1, *d*). В области низких температур низкополевая ( $H < 80$  кА/м) магнитная восприимчивость снизилась примерно в 3 раза. Отмеченные изменения магнитных свойств свидетельствуют о появлении в БЗР-сплаве  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  конкурирующих ферро- и антиферромагнитных взаимодействий.

Вследствие некоторого атомного разупорядочения БЗР-сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  поведение магнитных характеристик существенно различалось также в окрестностях

температур магнитного и структурного превращений. Из сравнения рис. 1, *c* и *d* видно, что в БЗР сплаве радикально изменился вид гистерезиса кривых  $\chi(T)$ , измеренных при охлаждении и нагреве образцов. При этом температурный интервал, в котором наблюдается гистерезис  $\chi(T)$ , уменьшился, а температуры ТМП  $M_s$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  несколько снизились, тогда как температура  $M_f$ , напротив, возросла.

Согласно [14], уменьшение значения температуры Кюри, установленное в БЗР-сплаве  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  (табл. 2), может быть обусловлено появлением в ближайшем окружении основного магнитоактивного атома Mn немагнитных атомов Ga. Обнаруженное при этом практическое отсутствие изменения величины  $\mu_{\text{eff}}$  (4.38 и 4.36  $\mu_B/\text{f.u.}$ , где  $\mu_B$  — магнетон Бора) в условиях резкого увеличения отношения  $\mu_{\text{eff}}/\mu_s$  (где  $\mu_s$  — спонтанный магнитный момент) при частичном атомном и структурном разупорядочении сплава свидетельствует об определяющем влиянии конкурирующих ферро- и антиферромагнитных взаимодействий как на величину, так и на процесс намагничивания в сильных магнитных полях.

Сравнение температурных зависимостей  $\rho(T)$ , измеренных в нулевом магнитном поле и при  $H = 7.17$  МА/м, убедительно демонстрирует, что под действием приложенного магнитного поля температуры ТМП возрастают:  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_f$  — на 4 К, а  $A_s$  — на 8 К (ср. кривые на рис. 2).

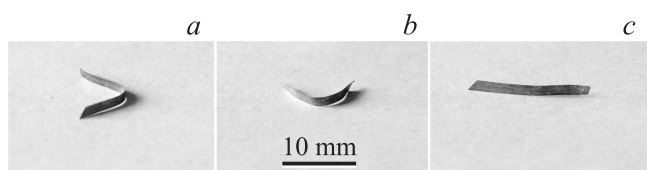
#### 5. Механическое поведение сплавов

Ленточные образцы БЗР-сплава толщиной  $t = 40$   $\mu\text{m}$  и длиной 10–15 мм деформировались на цилиндрических оправках диаметром  $D = 2$  мм изгибом на  $180^\circ$  (на величину изгиба  $\gamma = 100\% \cdot t/D = 2\%$ ) при комнатной температуре, а затем проводился нагрев для реализации ЭПФ (рис. 3). Даже 3000 таких циклов деформация–нагрев–охлаждение не привели к разрушению образцов, а степень возвращения их С-образной формы в прямолинейную была близка к 100%. Еще большей термомеханической циклостойкостью обладали образцы лент БЗР-сплава после отжига при 1073 К. Подобные эксперименты на образцах исходного литого сплава выполнить не удалось из-за их хрупкого разрушения уже при изгибе на  $0.5$ – $1.0^\circ$ .

**Таблица 3.** Температурные интервалы при реализации прямого и обратного ТМП литого и БЗР-сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  в зависимости от величины магнитного поля  $H$

Вид сплава	$M_s - M_f$ , К	$A_f - A_s$ , К	$M_s - A_s$ , К	$A_f - M_f$ , К	$A_s - M_f$ , К	$A_f - M_s$ , К	$\Delta T$ , * К
Литой, $H \approx 0$	35	20	0	55	35	20	27
БЗР, $H \approx 0$	8	12	4	16	4	8	6
БЗР, $H \approx 7.17$ МА/м	8	8	0	16	8	8	8

\*  $\Delta T = \{(A_f + A_s) - (M_s + M_f)\}/2$ .



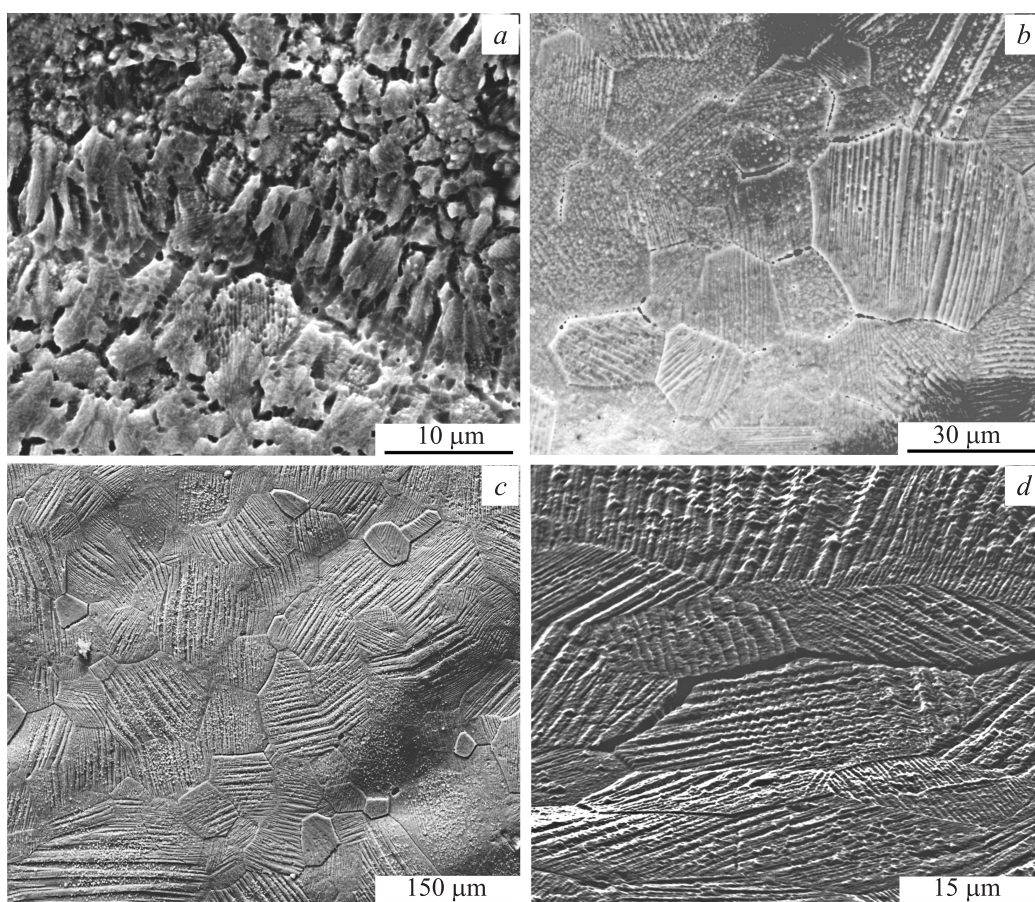
**Рис. 3.** Фотографии БЗР-ленты при термомеханических испытаниях для реализации ЭПФ: придание прямолинейной ленте изгибом С-образной формы при комнатной температуре (а), частичное самопроизвольное распрямление при нагреве в межкритическом интервале температур (b), полное выпрямление образца при нагреве до завершения ТМП (с).

## 6. Фазовые и структурные превращения в сплавах

Проведенные структурные исследования показали следующее. Согласно данным SEM, средний размер практически равноосных зерен в БЗР-сплаве  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  составлял несколько микрометров (рис. 4, а). Это в 500–1000 раз меньше размера зерен в исходном литом сплаве, в котором также весьма велик их разброс по размерам, морфологии и химическому

составу вследствие ликвации в процессе затвердевания, приводящей к его флуктуациям от номинального на 0.5–1.0 at%.

ТЕМ электролитически утоненных фольг была проведена методом *in situ* в гониометрических держателях, позволяющих выполнять нагрев или охлаждение в колонне микроскопа. Установлено, что высокотемпературная аустенитная фаза в сплаве имела атомно-упорядоченную кристаллическую структуру типа  $L2_1$ , о чем прямо свидетельствовали регистрируемые на микроэлектроннограммах сверхструктурные рефлексы типа 111 и 002 (рис. 5, с). При этом на электронномикроскопических изображениях аустенита при комнатной температуре и при нагреве *in situ* наблюдался твидовый дифракционный контраст деформационного происхождения. Он образован характерными элементами контраста размером от 1 до 10 nm в зависимости от наклона образцов, которые были ориентированы вдоль следов пересечения плоскостей типа  $\{110\}L2_1$  с поверхностью фольги (рис. 5, б). Интенсивность твидового контраста зависела от действующего отражения (ср. рис. 5, а, б) и по визуальной оценке несколько убывала при нагреве. На контурах экстинкции данный контраст имел максимальную интенсивность.



**Рис. 4.** SEM-изображения БЗР-сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  в исходном состоянии (а), после отжига при 1073 К в течение 5 h (b) и после отжига при 1073 К в течение 72 h (с, d).

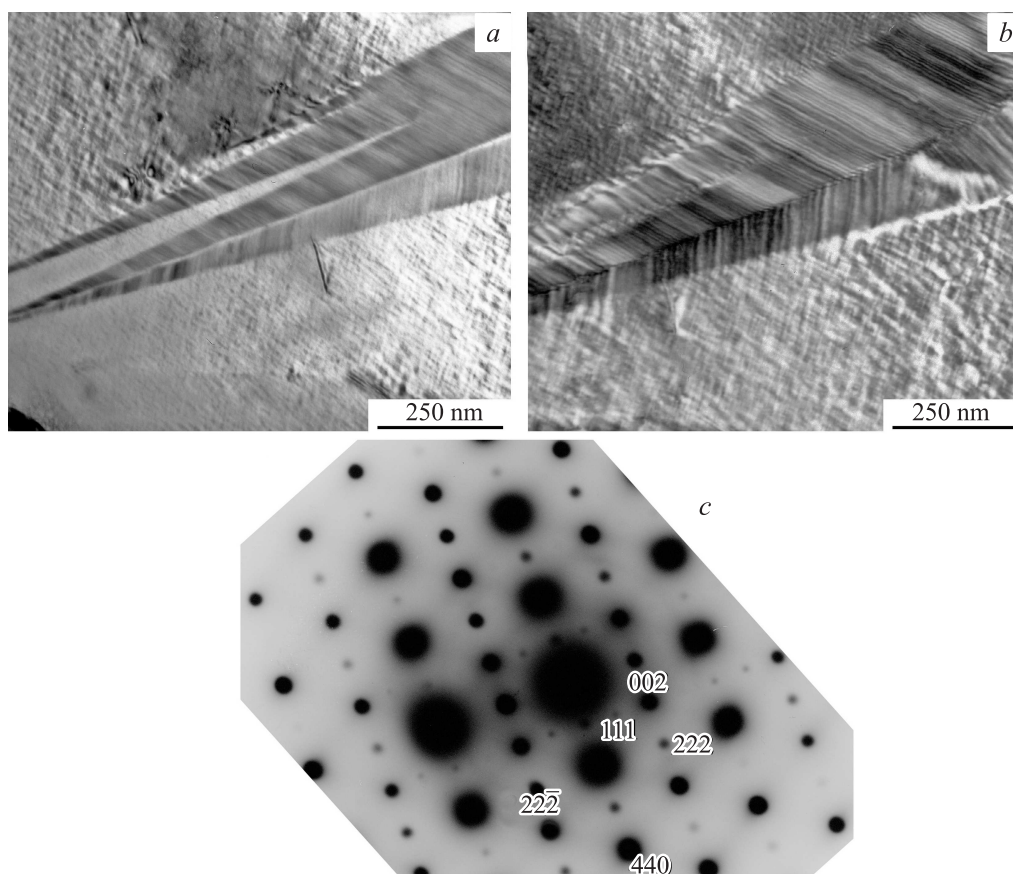


Рис. 5. ТЕМ-изображения (*a, b*) и соответствующая микроэлектронограмма (*c*) литого сплава.

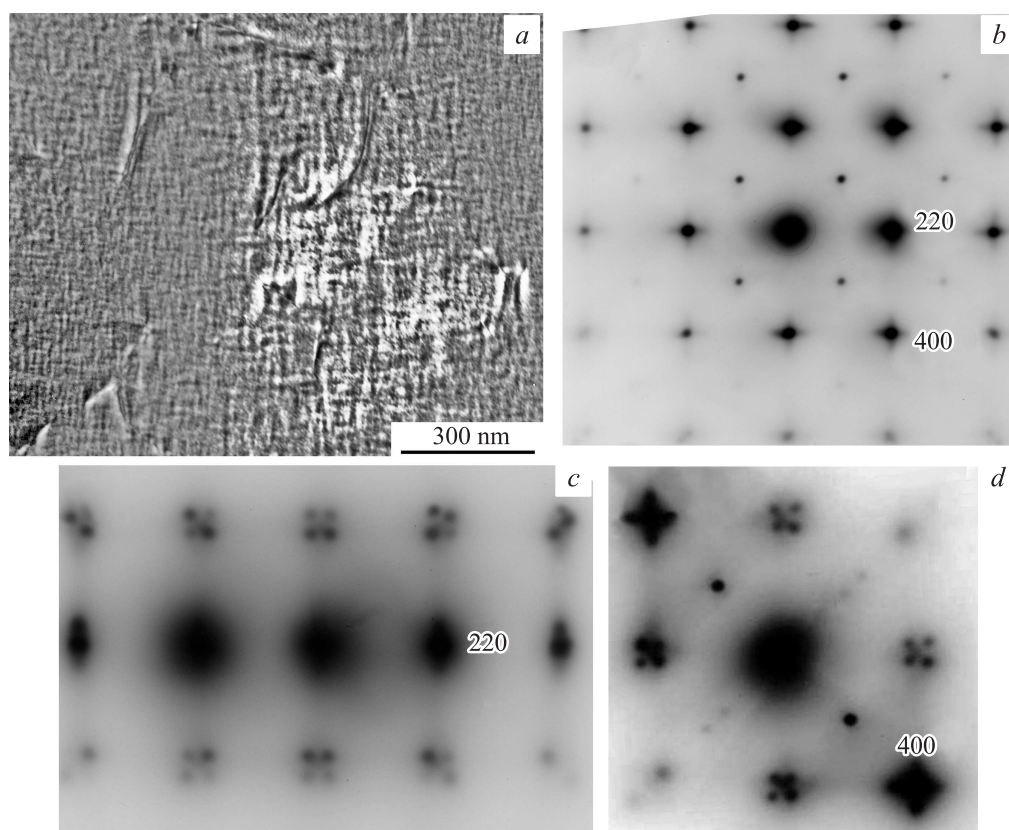
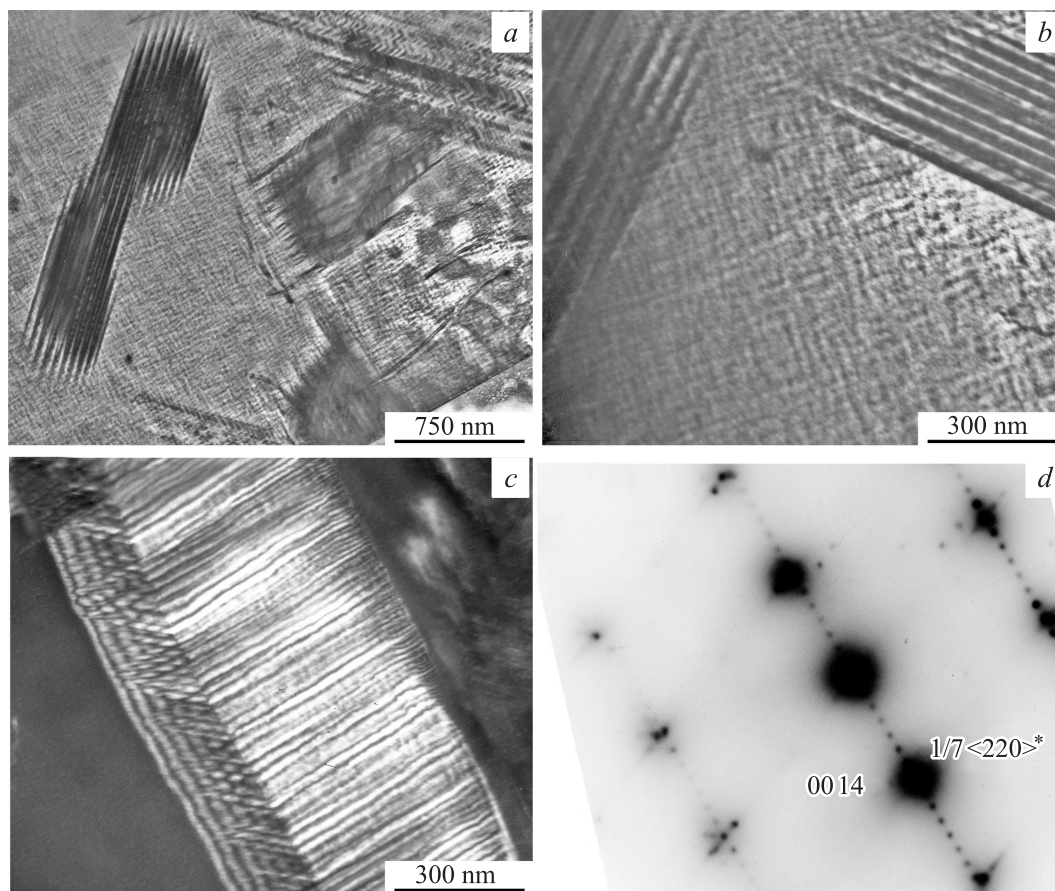


Рис. 6. ТЕМ-изображение (*a*) и соответствующие микроэлектронограммы (*b–d*)  $L_{21}$ -аустенита БЗР-сплава.

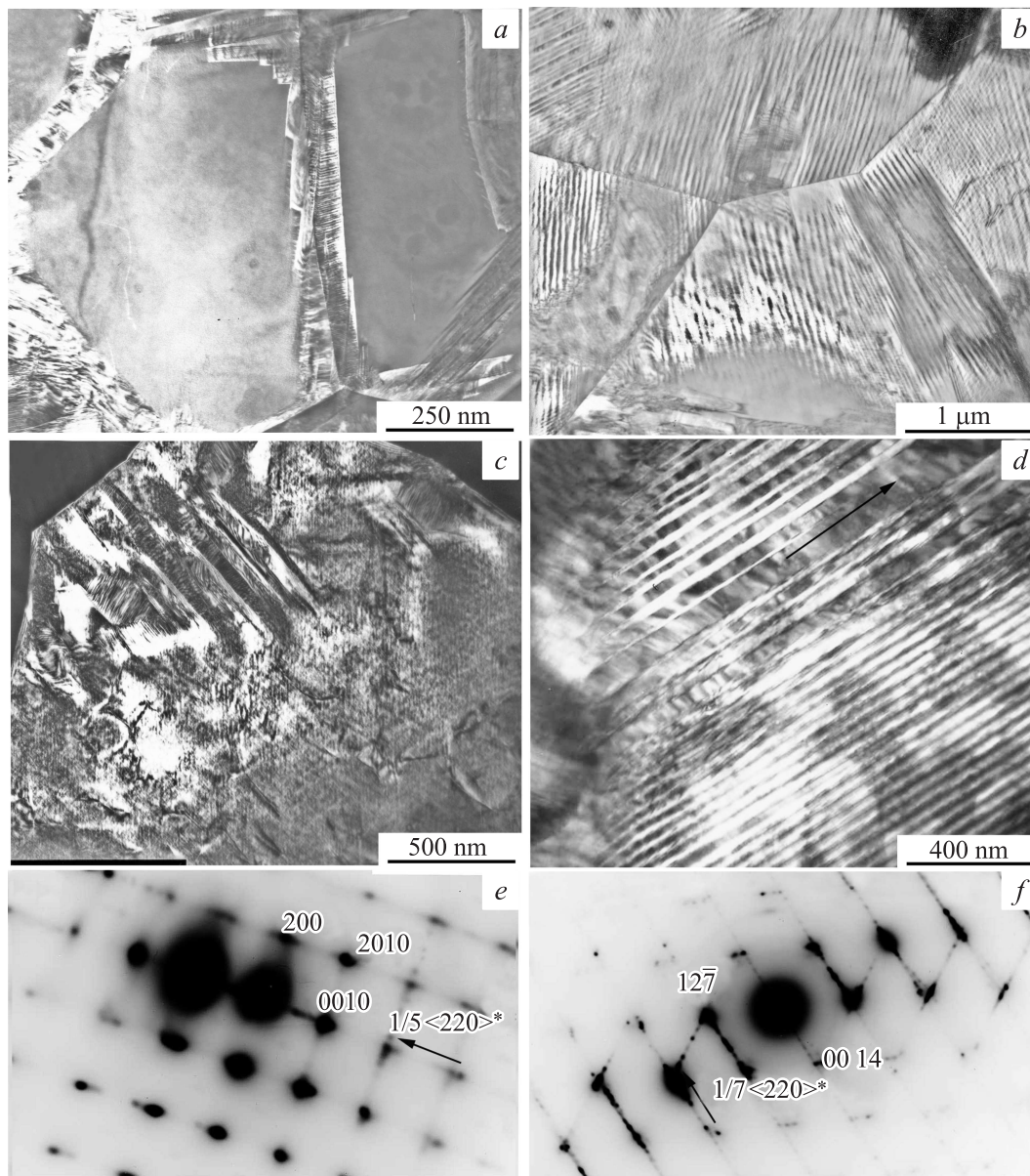


**Рис. 7.** ТЕМ-изображения (*a–c*) и соответствующая микроэлектроннограмма (*d*) длиннопериодного мартенсита литого сплава при комнатной температуре (*a, b*) и 170 К (*c, d*).

Характерной чертой микроэлектроннограмм  $L2_1$ -аустенита являлось присутствие на них протяженных эффектов диффузного рассеяния в виде нерадиальных тяжей, которые, как показал анализ, представляли собой следы пересечения сферы Эвальда с диффузными слоями, расположенными по плоскостям  $\{111\}^*$  обратной решетки  $L2_1$  [1–3]. Наиболее интенсивные нерадиальные тяжи по направлениям  $\langle 110 \rangle^*$  наблюдались вблизи структурных рефлексов (рис. 6, *b–d*). Важная отличительная особенность данного диффузного рассеяния электронов — наличие усилений интенсивности, расположенных на тяжах по направлениям  $\langle 110 \rangle^*$  в положениях  $1/6\langle 220 \rangle^*$  (или  $1/3\langle 110 \rangle^*$ ) (рис. 6). Они более четко визуализировались при температурах ниже  $T_C$ , но наблюдались и в парамагнитном аустените. Эти данные хорошо согласуются с нейтронными [6,7]. На рис. 6 приведены микроэлектроннограммы с осью зоны отражающих плоскостей типа  $[001]L2_1$  в точном положении (*b*) и после наклона фольги на несколько градусов вращением вокруг оси  $[110]$  (*c*) или оси  $[100]$  (*d*). В этих трех случаях наряду с нерадиальными диффузными тяжами, лежащими в плоскости электронограммы, и усилениями на них в положениях типа  $1/3\langle 110 \rangle^*$  на двух последних микродифрактограммах видны „четверки“ или „двойки“ развернутых под углом  $45^\circ$  к направлению

типа  $\langle 110 \rangle^*$  экстрарефлексов, происхождение которых связано с „проколами“ сферы отражения Эвальда интенсивными тяжами по  $\langle 110 \rangle^*$ , не принадлежащими данному сечению обратной решетки. Полученные дифракционные результаты достаточно полно описывают нанодоменное предмартенситное состояние в исходной средней решетке  $L2_1$ , смещения атомов в которой описываются модуляцией утроенной волны поперечных смещений  $3 \cdot (110)[\bar{1}10]$  [1–4], и хорошо коррелируют с нейтронными измерениями мягкомодового поведения сплавов  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  [6,7].

При комнатной температуре литой сплав, так же как и БЗР-сплав, находился в двухфазном аустенитно-мартенситном состоянии (рис. 5, *a, b* и 7, *a, b*). Пластинчатые и остроугольные кристаллы мартенсита, как правило, располагались под углом к поверхности фольги и имели тонкодвойникованную субструктуру параллельно одному из семейств плоскостей типа  $\{110\}L2_1$ . Габитус кристаллов и микродвойников также близок  $\{110\}L2_1$ . На микроэлектроннограммах вдоль диффузных тяжей присутствовали экстрарефлексы в положениях  $1/5\langle 220 \rangle^*$ , эквидистантно расположенные по направлениям, параллельным  $\langle 110 \rangle^*L2_1$ . Они, как известно, обусловлены формированием модулированной структуры мартенсита  $10M$ .



**Рис. 8.** ТЕМ-изображения и соответствующие электронограммы БЗР-сплава при комнатной температуре (*a, c, e*) и при 170 К (*b, d, f*).

Охлаждение литого сплава ниже комнатной температуры приводило к быстрому завершению ТМП (табл. 2, 3). При этом оказалось, что области остаточного аустенита, как и кристаллы мартенсита 10М, испытывали ТМП в тонкопластинчатый мартенсит 14М (рис. 7, *c*). Их габитус также близок к  $\{110\}L2_1$ . Микродифракционные картины, полученные от тонкопластинчатого мартенсита 14М (одна из них приведена на рис. 7, *d*), содержали ряды экстрарефлексов уже типа  $1/7\langle 220 \rangle^*$  вдоль определенных направлений (бывших  $\langle 110 \rangle^* L2_1$ ).

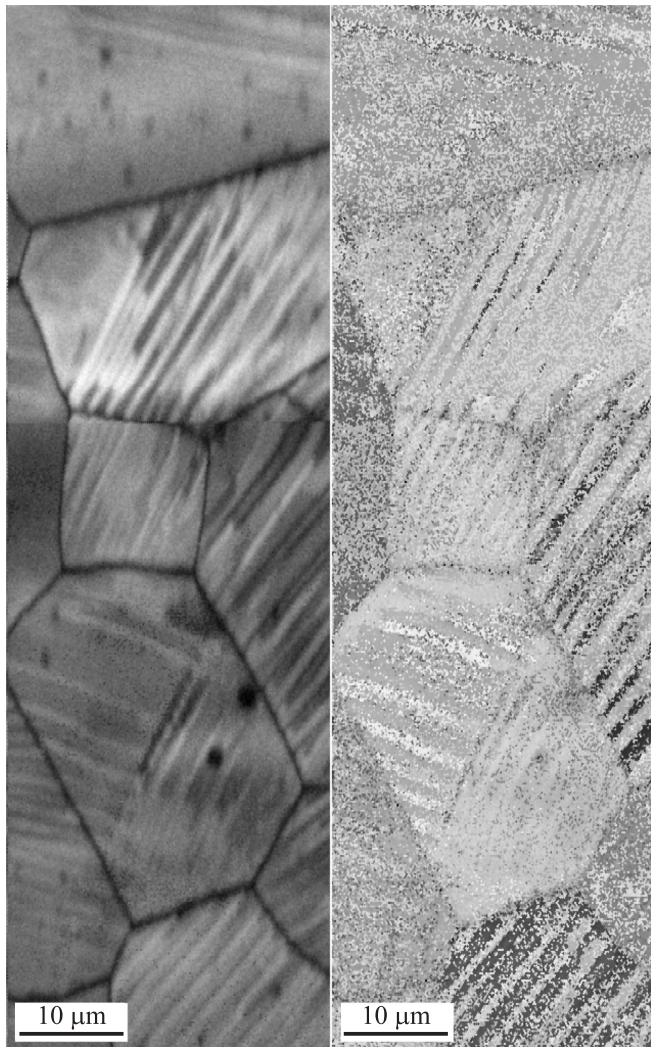
В БЗР-сплаве, полученном спиннингованием, прямое ТМП происходило в интервале температур 294–286 К (табл. 2, 3). Поэтому уже при комнатной температуре

удалось установить некоторые его особенности в мелкозернистом БЗР-сплаве по сравнению с исходным литым крупнозернистым сплавом-прототипом (рис. 4–8). Прежде всего отчетливо выявился зернограничный механизм ТМП  $L2_1 \rightarrow 10M$ , при котором границы зерен „декорировались“ мартенситными кристаллами и, кроме того, наблюдались отходящие от них в глубь зерен отдельные мартенситные пластины и их пакеты (рис. 8, *a, c, e*). При охлаждении *in situ* ТМП завершалось во всех зернах с образованием попарно двойникового мартенсита 14М однопакетной морфологии (рис. 8, *b, d, f*). Таким образом, первоначально двухфазный при комнатной температуре сплав  $L2_1 + 10M$  испытывал двухступенчатое аустенит-мартенсит-мартенситное

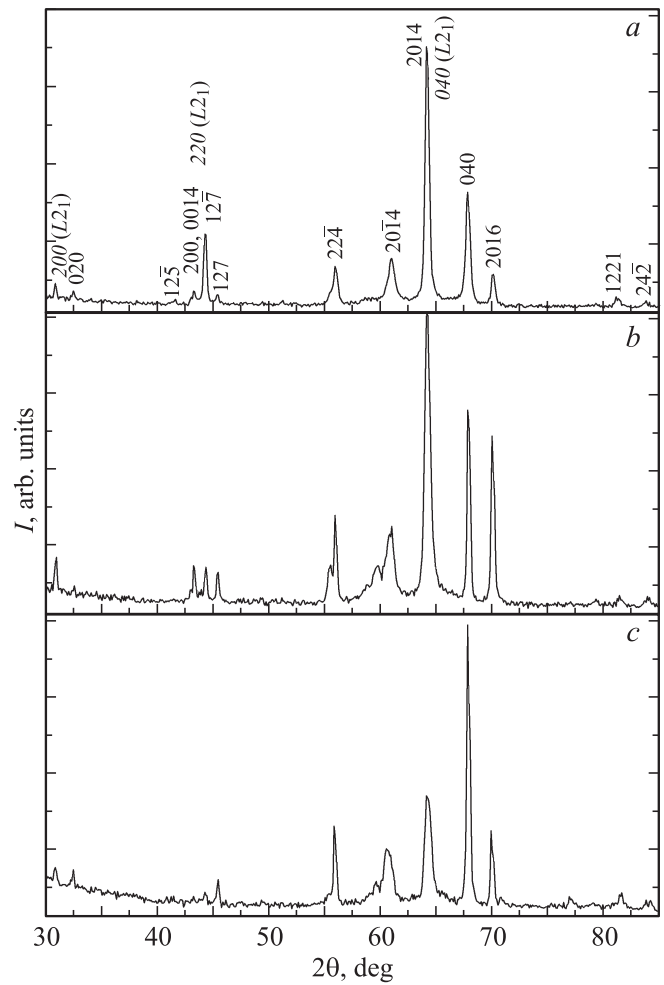


превращение  $L2_1 \rightarrow 10M \rightarrow 14M$ , поскольку его микродифракционные картины теперь содержат дополнительные экстрарефлексы типа  $1/7(220)^*$  (рис. 8, *f*). Однако по-прежнему в сплаве присутствовали отдельные более широкие недвойникованные пластинчатые кристаллы тетрагонального немодулированного мартенсита NM ( $c/a \sim 1.2$ ), отмеченного стрелкой на рисунке, которые, по-видимому, могут сохраняться при охлаждении (рис. 8, *d*).

SEM методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) и рентгеноструктурный анализ в целом подтвердили особенности ТМП в литых и БЗР-сплавах и их последовательность по схеме  $L2_1 \leftrightarrow 10M \leftrightarrow 14M$  (рис. 9, 10). В отличие от случая БЗР-сплава особен-



**Рис. 9.** Карты распределения двойникованной зеренной микроструктуры БЗР-сплава после отжига при температуре 1073 К в течение 72 h по их линейным размерам и кристаллографическим ориентациям, полученные методом SEM (EBSD). Дискретный контраст микродвойниковой структуры (правая часть рисунка) обусловлен шагом сканирования, превышающим линейные размеры тонких вторичных нанодвойников.



**Рис. 10.** Рентгенограммы сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  с сильной кристаллографической кубической текстурой остаточного  $L2_1$ -аустенита (курсив), наследуемой  $14M$ -мартенситом. *a* — исходное БЗР-состояние, *b, c* — БЗР-сплав после отжига при 1073 К в течение 5 h и при 1073 К в течение 72 h соответственно.

ностью исходного литого сплава являлась неполная обратимость данной последовательности при нагреве:  $14M \leftrightarrow L2_1$ . Вместе с тем микрозернистая структура БЗР-сплава имела сильную кубическую кристаллографическую текстуру, что отчетливо видно как из анализа соотношения интенсивностей брэгговских отражений аустенита и мартенсита БЗР-сплава (рис. 10), так и из его EBSD-изображений (рис. 9).

Отжиг БЗР-сплава при 1073 К (в течение 5 и 72 h) привел не только к некоторому возрастанию размеров зерен  $L2_1$ -аустенита, но и к их более равновесно ограниченной форме (рис. 4, *b–d*) и как следствие к повышению пластичности тонких лент при деформации на изгиб и к повышению критических температур ТМП до значений несколько выше комнатной температуры. Однопакетный характер морфологии мартенсита в целом в БЗР-сплаве сохранился.

## 7. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований было обнаружено, что сверхбыстрая закалка сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , вызывающая существенное (на три порядка) измельчение зеренной микроструктуры, несмотря на некоторое уменьшение степени атомного и магнитного порядков, приводит к значительному возрастанию физико-механической устойчивости образцов, их деформационной термоциклической прочности и пластичности. При этом в полной мере сохраняются предмартенситные явления, магнитный фазовый переход и высокообратимые термоупругие мартенситные превращения, а также связанные с ними эффекты памяти формы. Температурный гистерезис физических свойств и термомагнитоупругого мартенситного превращения, наблюдаемый в окрестности критических точек, в быстрозакаленном мелкозернистом сплаве значительно уменьшился, а в магнитном поле  $H = 7.17 \text{ MA/m}$  сместился на 4–8 К в область более высоких температур.

Термоупругие мартенситные превращения в исходном литом сплаве происходили в большем интервале температур и не являлись полностью структурно-обратимыми (при нагреве мартенсит 10М не был обнаружен). Следствием структурно-механической неустойчивости литого крупнозернистого сплава с присущей ему химической ликвацией, усугубляемой высокой склонностью к крупному разрушению, стали необратимые изменения тех свойств, которые к ним чувствительны. Эти необратимые изменения свойств практически отсутствовали в быстрозакаленном мелкозернистом и химически более однородном сплаве.

Частичное атомное разупорядочение исходной структуры  $L2_1$  в быстрозакаленном сплаве  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  привело к появлению конкурирующих ферро- и антиферромагнитных взаимодействий. При температурах ниже  $T_C$  это сказывается на величине и температурной зависимости магнитных характеристик быстрозакаленного сплава. В то же время степень локализации магнитного момента и другие электронные характеристики в результате разупорядочения рассматриваемого коллективизированного магнетика практически не изменились. Это свидетельствует об устойчивости электронной зонной структуры вблизи уровня Ферми для сплавов, полученных двумя рассматриваемыми в настоящей работе способами.

## Список литературы

- [1] В.В. Кондратьев, В.Г. Пушин. ФММ **60**, 4, 629 (1985).
- [2] В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. ФММ **78**, 5, 40 (1994).
- [3] V.G. Pushin. Phys. Met. Metallogr. **90**, Suppl. 1, 68 (2000).
- [4] А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Тагаки, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. УФН **173**, 6, 577 (2003).
- [5] В.Н. Хачин, С.А. Муслев, В.Г. Пушин, Ю.И. Чумляков. ДАН СССР **295**, 3, 606 (1987).
- [6] A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, L.E. Tanner. Phys. Rev. B **54**, 21, 15045 (1996).
- [7] L. Manoša, A. Planes, J. Zarestky, T. Lograsso, D.L. Schlagel, C. Stassis. Phys. Rev. B **64**, 024305 (2001).
- [8] J. Worgull, E. Petti, J. Trivisonno. Phys. Rev. B **54**, 22, 15695 (1996)
- [9] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak. Phil. Mag. B **49**, 3, 295 (1984).
- [10] V.A. Chernenko, C. Segui, E. Cesari, J. Pons, V.V. Kokorin. J. Phys. IV (France) **7**, C5-137 (1997).
- [11] J. Pons, V.A. Chernenko, R. SantaMarta, E. Cesari. Acta Mater. **48**, 3027 (2000).
- [12] N. Lanska, O. Soderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, V.K. Lindroos. J. Appl. Phys. **95**, 12, 8074 (2004).
- [13] В.В. Кокорин, В.В. Мартынов. ФММ **72**, 3, 101 (1991).
- [14] M. Kreissl, K.-U. Neumann, T. Tephens, K.R.A. Ziebeck. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 3831 (2003).
- [15] Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. ФММ **99**, 4, 38 (2005).
- [16] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Е.Б. Марченкова, А.Н. Укусников. ФММ **103**, 3, 280 (2007).
- [17] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, В.Г. Пушин, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.В. Weber. ФТТ **50**, 11, 2037 (2008).
- [18] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.В. Weber. ФТТ **53**, 1, 89 (2011).
- [19] В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.Н. Куранова, Е.С. Белослудцева. ФТТ **57**, 1, 43 (2015).
- [20] А.В. Королев, Н.И. Коуров, В.Г. Пушин. ФТТ **57**, 2, 302 (2015).
- [21] Z. Wang, M. Matsumoto, S.T. Pantelides, K. Oikawa, J. Qiu, T. Takagi, J. Tani. Mater. Sci. Forum **327–328**, 489 (2000).
- [22] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [23] Ф. Блатт. Физика электронов проводимости в твердых телах. Мир, М. (1971). 470 с.