

Кристаллографические особенности структуры мартенсита сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$

© Ю.В. Калетина, И.Г. Кабанова, Н.Ю. Фролова, В.М. Гундырев, А.Ю. Калетин

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kaletina@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2017 г.)

Исследована структура сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ после отжига. Показано, что при охлаждении мартенситное превращение в сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ идет с образованием модулированного мартенсита $14M$. Проведен кристаллографический анализ структуры мартенсита. Определены ориентационные соотношения между высокотемпературной аустенитной фазой и мартенситом, а также габитусные плоскости пластин мартенсита.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Структура“, № 01201463331) при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-03-00043).

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44969.111

1. Введение

Трехкомпонентные сплавы Гейслера на основе $Ni-Mn-In$ относятся к многофункциональным материалам, проявляющим эффект памяти формы, магнетокалорический эффект и другие свойства в области фазовых переходов. В нестехиометрических сплавах $Ni-Mn-In$, как показали исследования [1–5], наблюдается сложная последовательность фазовых переходов. Сначала при понижении температуры происходит магнитный переход высокотемпературной фазы из пара- в ферромагнитное состояние. Затем реализуется мартенситное превращение с образованием антиферро- или парамагнитного мартенсита, который в области низких температур изменяет свое магнитное состояние, то есть в мартенситной фазе наблюдается магнитный переход. Температуры мартенситного перехода изменяются при отклонении от стехиометрии и легировании сплавов Гейслера [3,4].

Изучение структуры фаз — исходной (высокотемпературной) и образующейся в ходе мартенситного превращения, а также их взаимосвязи — необходимо для понимания причин, вызывающих появление тех или иных значений аномальных магнитных и механических свойств в области фазовых переходов. Однако такие структурные исследования малочисленны. Изучение кристаллографических особенностей структуры представляет интерес с точки зрения получения информации о влиянии структурного и магнитного упорядочения на функциональные характеристики сплавов Гейслера $Ni-Mn-In$.

Проведенные нами ранее исследования тонкой структуры сплавов $Ni_{47-x}Mn_{42+x}In_{11}$ (где x от 0 до 2) после отжига методами оптической металлографии, сканирующей и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурным методом показали, что при замещении атомов никеля атомами марганца происходят закономерные изменения фазового состава, структуры и температуры мартенситного перехода. При охлаждении в сплаве

$Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ наблюдается мартенситное превращение по типу $L2_1 \rightarrow 14M$ с образованием модулированной структуры мартенсита [6]. Мартенсит $14M$ образуется также в двухкомпонентных сплавах с высокотемпературной памятью формы типа $Ni-Al$, и его кристаллографические особенности исследовали, например в [7]. Но этот мартенсит образуется из аустенита с другой кристаллической решеткой — $B2$ или $L1_0$, без участия магнитных эффектов.

В настоящей работе проведены исследования особенностей мартенситной структуры сплава Гейслера $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$. Ее целью являлось изучение кристаллографии мартенситного превращения — определения типа мартенсита, габитусных плоскостей, ориентационных соотношений между высокотемпературной фазой и мартенситом, а также механизма мартенситного превращения, когда в процессе структурного превращения могут участвовать магнитные эффекты.

2. Методика эксперимента

Исследовали сплав $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$, выплавленный методом электродуговой плавки в атмосфере аргона. После выплавки сплав был подвергнут гомогенизирующему отжигу при температуре 1123 К в течение 24 h с последующим охлаждением с печью.

Структурные исследования выполнены на оптическом микроскопе „Neophot-30“ на шлифах после травления. Электронно-микроскопические исследования выполняли на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX и сканирующем электронном микроскопе „Quanta-200“ с локальным микрорентгеноспектральным анализом в отделе электронной микроскопии ЦКП Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов ИФМ УрО РАН. Электронно-микроскопические исследования проводили на фольгах, приготовленных по стандартной методике, в режимах

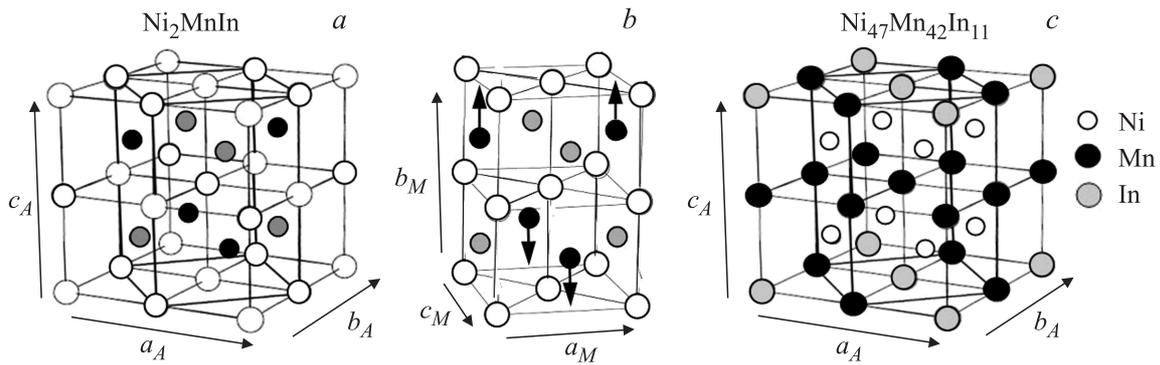


Рис. 1. Структура аустенита: *a* — структура $L2_1$ для сплава Ni_2MnIn , *b* — вырезанная тетрагональная ячейка — прообраз мартенсита $14M$, стрелки показывают направления спинов атомов Mn в антиферромагнитном состоянии; *c* — предполагаемая упорядоченная структура $L2'_1$ для сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$, начало координат перенесено в атом In.

светло- и темнопольного анализов. Для идентификации фаз использовали метод микродифракции от выбранного участка. Дальнейший кристаллографический анализ мартенситной структуры проводили с использованием рассчитанных в программе „CaRine“ схем электронограмм и стереографических проекций, соответствующих конкретным ориентировкам кристаллов мартенсита и аустенита.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на модернизированном дифрактометре ДРОН-1 с усовершенствованной приставкой ГП-2, позволяющей наклонять образец с точностью до 0.1 градуса и поворачивать его в плоскости образца с точностью 0.5 градуса. Приставка снабжена устройством для нагрева и охлаждения образца. Методика рентгеновских измерений подробно приведена в [6].

3. Результаты исследования и обсуждение

В высокотемпературной области исследуемый сплав $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ имеет кубическую кристаллическую решетку, упорядоченную по типу $L2_1$ фазы [8]. При охлаждении в сплаве происходит мартенситное превращение, сопровождающееся перестройкой кристаллической решетки. Установлено [6], что образуется мартенсит $14M$.

Имеющиеся в литературе данные по параметрам кристаллической решетки мартенсита $14M$ различаются между собой в зависимости от состава сплава и концентрации, входящих в него, элементов. Главное различие, заключающееся в размере единичной ячейки кристаллической решетки, относится к наблюдениям сплавов разных групп: в трехкомпонентных сплавах Гейслера единичная ячейка $14M$ содержит 56 атомов, а в двойных сплавах типа Ni–Al, с высокотемпературной памятью формы, — 28. В обоих случаях образуется 14-слойная структура типа $(\sqrt{2})$ по плотноупакованным плоскостям — $\{111\}$ или $\{110\}$, в ГЦК- или ОЦК-решетках аустенита соответственно. В первом случае мартенсит

образуется из аустенита со структурой $L2_1$ (упорядоченная, кубическая из 16 атомов на основе 8 ячеек ОЦК), а во втором — из аустенита со структурой $L1_0$ (упорядоченная из 8 атомов на основе ячейки ГЦК). Прообразом кристаллической решетки мартенсита $14M$ в обоих случаях служит вырезанная из решетки аустенита тетрагональная ячейка: в первом случае состоящая из 8 атомов — с удвоенным параметром по оси *c* относительно ОЦК-ячейки, а во втором — из 4 атомов, с одним параметром по оси *c*.

На рис. 1 представлены структура кристаллической решетки аустенита $L2_1$ для сплава Гейслера, имеющего состав Ni_2MnIn (рис. 1, *a*), и вырезанная тетрагональная ячейка — прообраз мартенсита $14M$ (рис. 1, *b*). Предполагается, что в исследуемом сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$, существенно отклоняющемся по составу от стехиометрического сплава Гейслера Ni_2MnIn , избыточные атомы Mn в структуре аустенита $L2_1$ замещают атомы Ni. Следует отметить, что с увеличением содержания марганца ферромагнитные свойства сплава значительно возрастают, поскольку атомы Mn имеют существенно больший магнитный момент — $3.33\mu_B$, чем атомы Ni ($0.36\mu_B$). В тетрагональной ячейке (см. рис. 1, *b*) стрелками показаны направления спинов атомов марганца, соответствующие антиферромагнитному состоянию, которое может привести к дополнительному магнитному упорядочению кристаллической структуры. Возможно, в сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ имеет место также дополнительное упорядочение кристаллической структуры аустенита, связанное с замещением атомов индия атомами марганца. Например, с заменой половины смешанных In–Mn слоев атомов, перпендикулярных к оси *c*, на Mn слои, с формированием структуры $L2'_1$, — как показано на рис. 1, *c*.

Параметры кристаллической решетки мартенсита $14M$ в сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ были ранее определены нами [6] в процессе охлаждения с помощью измеренных рентгеновским методом периодов и углов решетки: сначала для высокотемпературной фазы аустенита со структурой $L2_1$, затем — мартенсита при комнатной температуре. Полученные с учетом сдвигов $(\sqrt{2})$ по

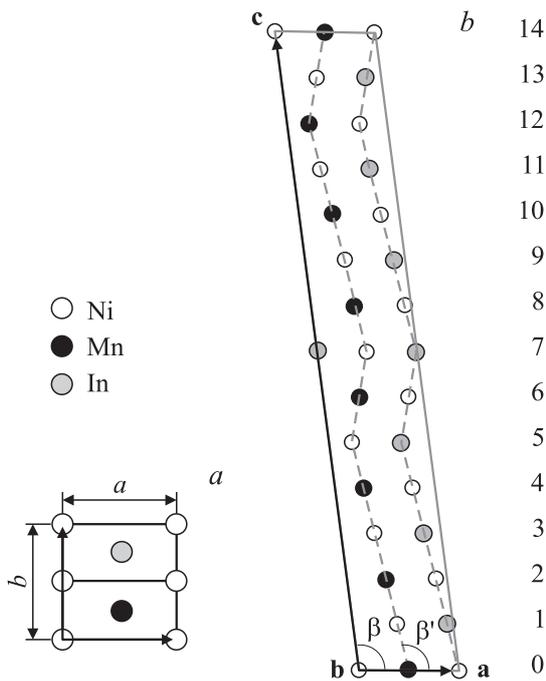


Рис. 2. Схема расположения атомов в единичной ячейке мартенсита 14M сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ после сдвигов по системе $(5\bar{2}) (110)[\bar{1}10]$: a, b — проекции на плоскости (001) и $(0\bar{1}0)$ соответственно. Параметры ячейки мартенсита: $a = 0.4244$ nm, $b = 0.5993$ nm, $c = 2.9687$ nm, $\beta = 97.36^\circ$ ($\beta' = 103.35^\circ$).

системе $(110)[\bar{1}10]$ параметры ячейки: $a = 0.4244$ nm, $b = 0.5993$ nm, $c = 2.9687$ nm, $\alpha = 90.57^\circ$, $\beta = 97.36^\circ$, $\gamma = 89.24^\circ$ характеризуют решетку мартенсита (рис. 2, a, b), как моноклинную длиннопериодную (если

пренебречь незначительными отклонениями углов α и γ от 90°). Базис единичной ячейки решетки мартенсита 14M (из 56 атомов), внесенный в программу „CaRine“, позволил получать трехмерные изображения прямой и обратной решетки, их сечения, а также — расчетные схемы электрограмм и стереографические проекции для различных ориентаций кристалла. Интересной возможностью также является расчет профиля рентгеновских пиков отражений Брэгга по углам 2θ (рис. 3) для мартенситного кристалла. Такой профиль наглядно характеризует особенности параметров кристаллической решетки мартенсита, который можно сравнивать с экспериментальными профилями подобных кристаллов в других сплавах.

При деформации решетки $L2_1$ исходного аустенита посредством сдвигов $(5\bar{2})$ плотноупакованных слоев атомов в системе $(110)[\bar{1}10]$, можно ожидать конкретные ориентационные соотношения (ОС): $(001)_{14M} \parallel (110)_{L2_1}$, $[100]_{14M} \parallel [\bar{1}10]_{L2_1}$.

Эти соотношения представлены на рис. 4, a, b стереографическими проекциями мартенсита и аустенита — $(001)_{14M}$ (см. рис. 4, a) и $(110)_{L2_1}$ (см. рис. 4, b) соответственно, которые можно использовать для прогнозирования возможных ориентаций кристаллов мартенсита, образующихся в кристалле аустенита с известной ориентацией. Заштрихованные области на проекциях показывают зоны кристаллографически неэквивалентных полюсов плоскостей или направлений. Для кубической решетки $L2_1$ аустенита, имеющей высокую степень симметрии, заштрихованная область на стереографической проекции (см. рис. 4, a) занимает площадь одного стереографического треугольника, в вершинах которого располагаются полюсы $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$. Полная проекция содер-

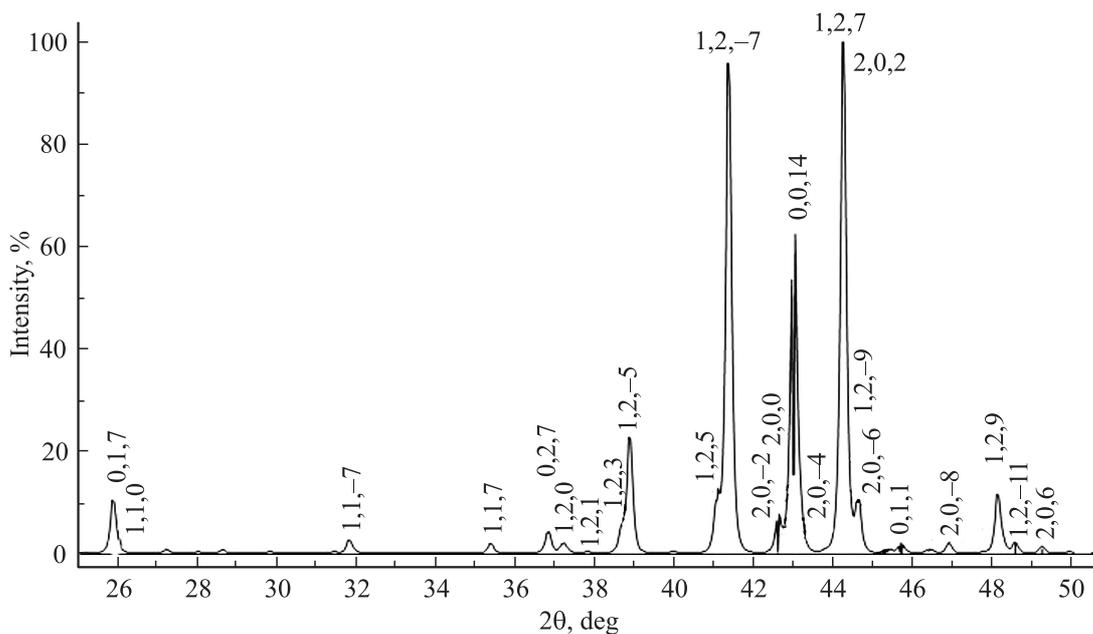


Рис. 3. Сплав $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$. Рассчитанный профиль рентгеновских пиков отражений по углам 2θ ($\lambda_{Cu} = 1.540562$ Å) для мартенсита 14M.

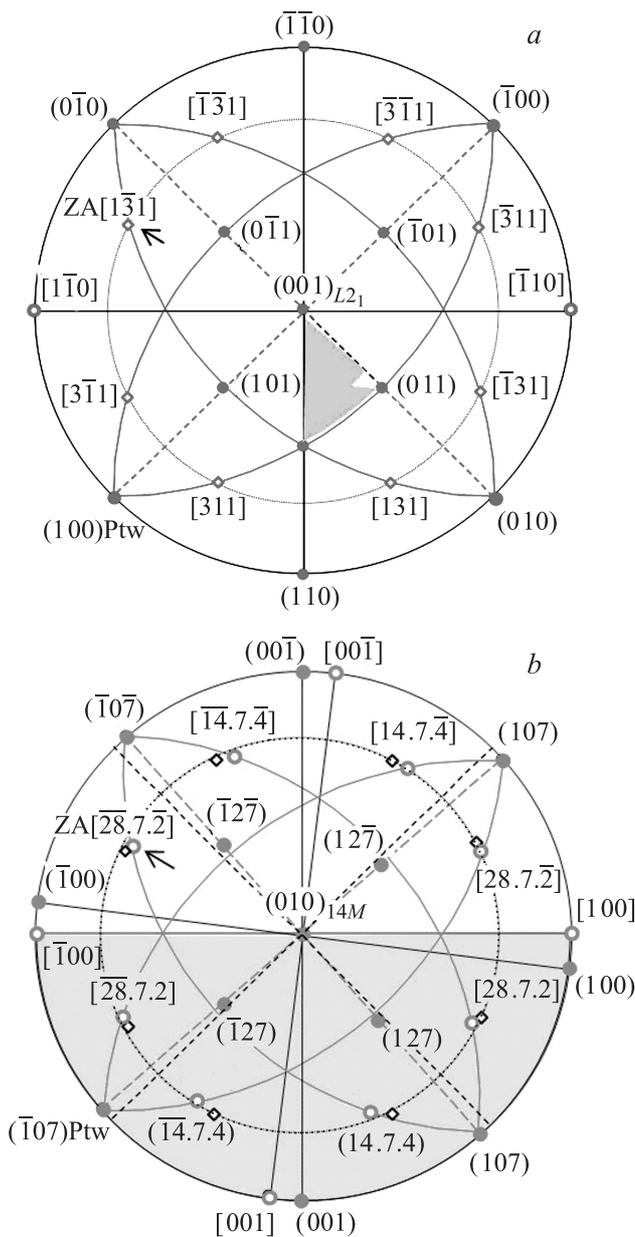


Рис. 4. Стереографические проекции (001) аустенита (а) и (010) мартенсита (b) при выполнении ориентационных соотношений (ОС): $(001)_{14M} \parallel (110)_{L2_1}$, $[100]_{14M} \parallel [\bar{1}10]_{L2_1}$. Жирным шрифтом выделены индексы полюсов плоскостей и направлений, входящих в ОС. Стрелками отмечены, выбранные при расшифровке, полюсы осей зон кристаллов А и М1 (рис. 5, а, b). Обозначения: ●, ○ — полюсы плоскостей и направлений соответственно; ◇ — полюсы $\langle 131 \rangle_{L2_1}$, возможных ОЗ для кристалла А.

жит 24 таких треугольника, и это означает, что каждая ориентация плоскости или направления в аустените в общем случае имеет 24 эквивалентных варианта. Их может быть меньше, если соответствующий ориентации полюс лежит на границе или в вершине стереографического треугольника. В частности, плоскость сдвига в аустените $\{110\}$, имеет 6 вариантов, так как ее полюс лежит в

общей вершине четырех стереографических треугольников, и таких вершин 6. Если учесть, что в каждом из 6 вариантов плоскости сдвига $\{110\}$ возможны два направления сдвига — например для (110) — $[\bar{1}10]$ и $[1\bar{1}0]$, то для формирования мартенсита 14M, существует 12 кристаллографически эквивалентных вариантов ориентации его кристалла с исходным кристаллом аустенита при выполнении заданного типа ОС. В моноклинной решетке 14M, с пониженной симметрией, зона кристаллографически неэквивалентных полюсов, как можно видеть на рис. 4, b, занимает половину площади стереографической проекции — два квадранта. Поэтому в мартенсите 14M любая ориентация имеет два кристаллографически эквивалентных варианта, которые связаны между собой поворотом на 180° вокруг оси $[010]_{14M}$, и плоскость (010) в данном случае не является плоскостью двойникования. Следует также отметить, что если для кубической решетки полюсы плоскостей и направлений с одноименными индексами совпадают между собой, то в моноклинной решетке 14M мартенсита практически нет точно совпадающих полюсов плоскости и направления с одноименными индексами, за исключением полюсов (010) и $[010]$. Расхождение таких полюсов различно, но максимальное из них отвечает полюсам (001) и $[001]$ — оно составляет 7.36° .

Для кристаллографического анализа структур мартенсита 14M важно учитывать возможные эквивалентные ориентации кристаллов мартенсита и определять в их числе двойниковые варианты, для чего необходимо знать плоскости двойникования в мартенсите 14M. Основные элементы двойникования мартенсита 14M, образующегося в двухкомпонентных сплавах с памятью формы типа Ni–Al — с исходной структурой аустенита B2 или $L1_0$, — были рассчитаны по феноменологической теории в работе Мураками с соавторами [7] и экспериментально подтверждены рядом исследователей. Нам необходимо установить, насколько они применимы к мартенситу 14M в трехкомпонентных сплавах Гейслера, в частности в сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$, имеющих структуру кристаллической решетки исходного аустенита $L2_1$.

На рис. 5, а представлена структура, состоящая из двух пластинчатых кристаллов мартенсита — M1 и M2, с клиновидным участком аустенита (А) между ними. Внутри каждой пластины наблюдается полосчатый контраст, предположительно отвечающий следам плоскостей залегания дефектов упаковки мартенсита 14M — $(001)_{14M} \parallel \{110\}_{L2_1}$. С учетом направления полос внутренней структуры и следов межфазных границ пластины кристаллов M1 и M2 располагаются достаточно симметрично относительно проведенной нами штрихпунктирной линии. Оба направления на рис. 5, а помечены стрелками-нормальными с цифрами 1 и 2 разного вида: утолщенной серой и тонкой черной. Видимая симметрия подсказывает, что пластинчатые кристаллы мартенсита находятся между собой в двойниковом соотношении, а штрихпунктирная линия может отвечать следу плоскости двойникования.

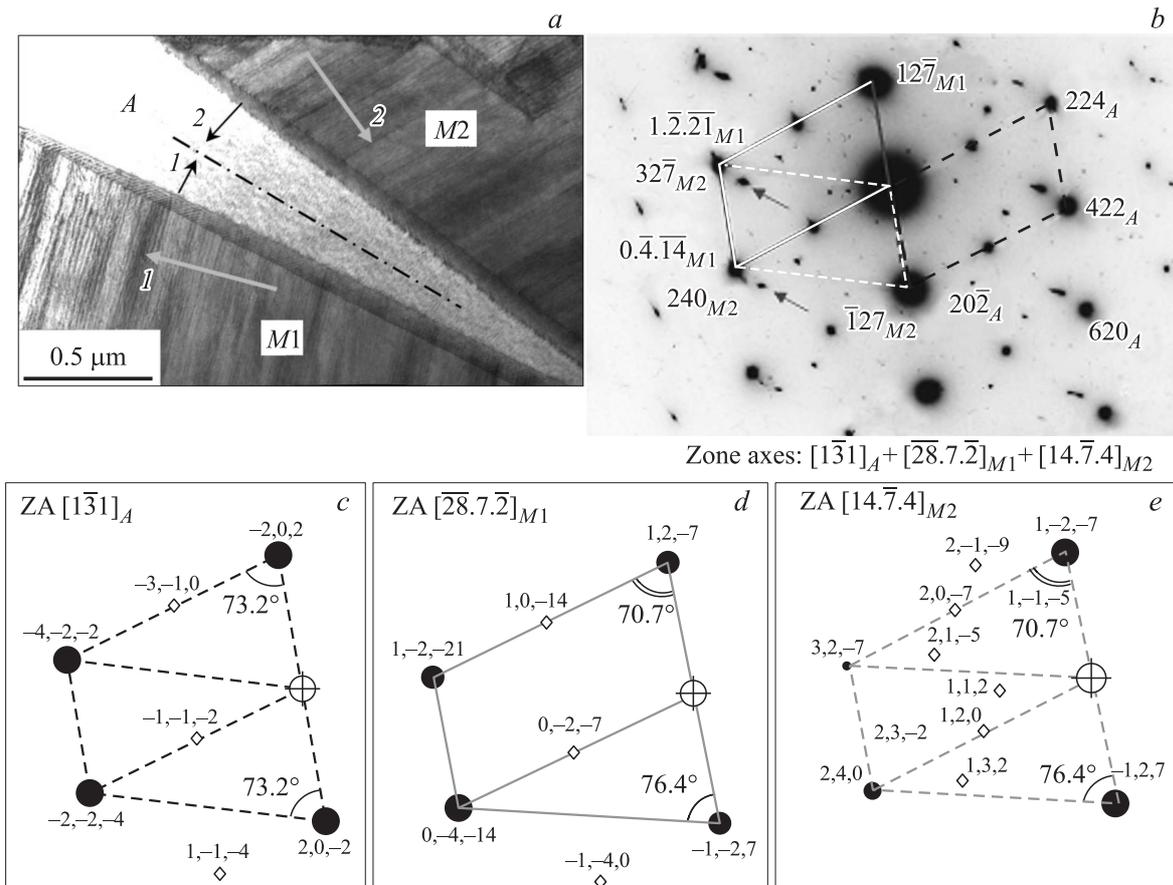


Рис. 5. Мартенситная структура сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$: *a* — пластины мартенсита *M1* и *M2* с участком аустенита *A* между ними; *b* — микродифракция с расшифровкой рефлексов аустенита и мартенсита (стрелками отмечены неустановленные рефлексы); *c, d, e* — рассчитанные в „CaRine“ схемы электронограмм для кристаллов аустенита и мартенсита. Обозначения: ●, ● — рефлексы мартенсита разной интенсивности; ◇ — сверхструктурные рефлексы чрезвычайно малой интенсивности.

На микродифракции (рис. 5, *b*) выделяется сетка из наиболее ярких рефлексов. Она хорошо соответствует одному из возможных вариантов оси зоны (OЗ) $\langle 113 \rangle$ аустенита с решеткой $L2_1$ (см. рис. 1, *a*). Выберем, например, ориентацию аустенита с OЗ $[1\bar{3}1]$. Но есть отличие: на микродифракции (см. рис. 5, *b*) в сетке ярких рефлексов достаточно четко наблюдаются менее интенсивные сверхструктурные рефлексы, которых не должно быть в обратной решетке структуры $L2_1$. Такие рефлексы могут принадлежать обратной решетке аустенита с уточненной структурой $L2'_1$ для сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ (рис. 1, *c*). Однако, их расчетная интенсивность по программе „CaRine“ (см. рис. 5, *c*) чрезвычайно мала, и они вряд ли могут наблюдаться на электронограмме. Возможно присутствие четких сверхструктурных рефлексов на электронограмме обязано существенному магнитному взаимодействию между атомами Mn в антиферромагнитном состоянии (см. рис. 1, *b*), что не учитывается в программе „CaRine“.

Наблюдаемое на электронограмме (см. рис. 5, *b*) расположение сверхструктурных рефлексов для аустенита со структурой $L2'_1$ может отвечать только 8 ориентациям с OЗ $\langle 113 \rangle$ (из общего числа 12), включая выбран-

ную нами ориентацию — OЗ $[1\bar{3}1]$. На стереографической проекции аустенита (см. рис. 4, *a*) они отмечены символом ◇. Анализ показал, что этим ориентациям аустенита, перенесенным на проекцию мартенсита (см. рис. 4, *b*), достаточно близки 8 ориентировок мартенсита, с различной степенью близости к полюсам ◇ для двух групп по 4 ориентировки — с OЗ $[\bar{2}\bar{8}.7.\bar{2}]_{14M}$ и с OЗ $[14.\bar{7}.4]_{14M}$. Проведенный в „CaRine“ расчет схем электронограмм показал, что обе группы ориентаций OЗ характеризуются также достаточно близкими сетками рефлексов по отношению к сетке рефлексов аустенита с OЗ $[1\bar{3}1]_{L2'_1}$. Таким образом, ориентировка кристалла мартенсита $[\bar{2}\bar{8}.7.\bar{2}]_{14M}$, близкая к ориентировке аустенита OЗ $[1\bar{3}1]$ (см. рис. 4, *a, b*), вполне может присутствовать на электронограмме (см. рис. 5, *b*) со своими рефлексами, практически совпадающими с аустенитными, из-за чего ее трудно обнаружить. Достаточно яркие рефлексы на электронограмме (см. рис. 5, *b*) не позволяют увидеть возможное незначительное расщепление их на аустенитные и мартенситные. Мы можем считать, что ориентировки $[1\bar{3}1]_{L2'_1}$ и $[\bar{2}\bar{8}.7.\bar{2}]_{14M}$, принадлежат интересующим нас кристаллам аустенита и мартенсита — *A* и *M1* (что подтвердил последующий анализ).

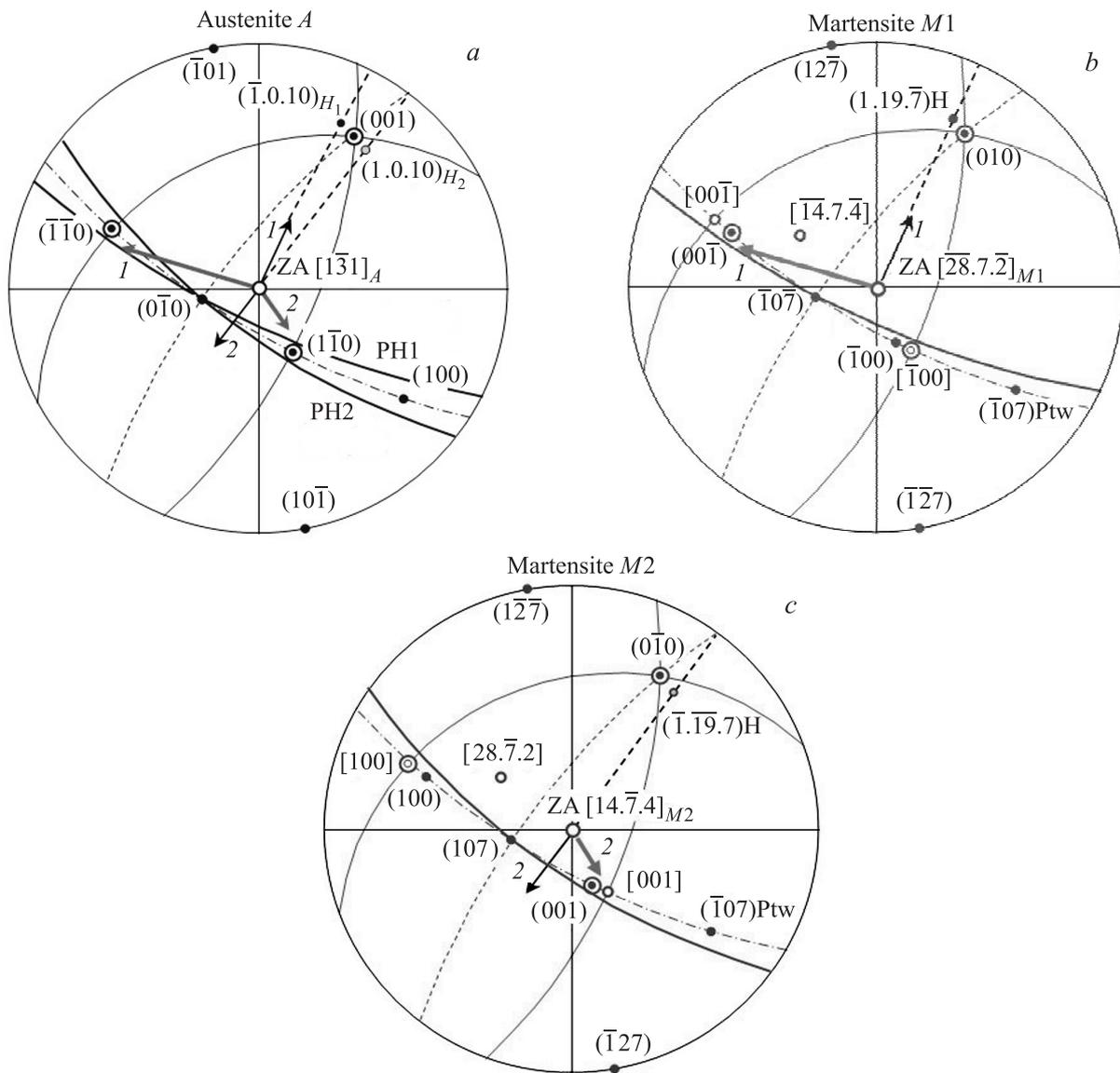


Рис. 6. Стереографические проекции для кристаллов аустенита — *A* (*a*) и мартенсита — *M1* (*b*), *M2* (*c*). Жирным шрифтом выделены индексы плоскостей и направлений, входящих в ОС, а также — плоскостей габитусов и двойникования *M1/M2*. Жирными линиями выделены следы габитусов, а пунктирной линией — след плоскости двойникования. Стрелки-нормали *1, 2* к габитусам и полосчатому контрасту пластин параллельно перенесены с рис. 5, *a*. Обозначения: ●, ○ — полюсы плоскостей и направлений соответственно; ⊙, ⊗ — совпадающие полюсы плоскостей и направлений соответственно, входящие в ОС.

Соответствующие им расчетные схемы электронограмм приведены на рис. 5, *c, d*. На них символами \diamond отмечены сверхструктурные рефлексы чрезвычайно малой интенсивности, которые хорошо соответствуют сверхструктурным рефлексам, четко наблюдающимся на микродифракции (см. рис. 5, *b*). Видно также, что сверхструктурные рефлексы аустенита практически накладываются на аналогичные рефлексы мартенсита, и в этих случаях также трудно наблюдать возможное расщепление рефлексов двух фаз.

Для более подробного анализа и подтверждения определенных ориентаций кристаллов аустенита (*A*) и мартенсита (*M1*) необходимо рассмотреть соответствующие

им стереографические проекции с осями зон в центрах. Эти проекции, построенные с помощью программы „CaRine“, приведены на рис. 6, *a, b* с сохранением ориентаций следов плоскостей в структуре (см. рис. 5, *a*) и расположения рефлексов главного ряда на электронограмме (см. рис. 5, *b*).

Как и следовало ожидать, почти совпадающее расположение полюсов на стереографических проекциях аустенита и мартенсита (см. рис. 6, *a, b*) подтверждает соответствие наблюдаемых ориентационных соотношений между двумя кристаллами заданным на рис. 4, *a, b* мартенситным ОС: $(001)_{14M} \parallel (110)_{L2'}$, $[100]_{14M} \parallel [\bar{1}10]_{L2'}$. Важно отметить, что след от плос-

костей $(010)_{14M} \parallel (001)_{L2_1}$, также входящих в ОС, соответствует направлению штрихпунктирной линии, нанесенной на изображении мартенситной структуры (см. рис. 5, *a*). Анализ проекций на рис. 6, *a, b* показывает, что ориентировка мартенсита с ОЗ $[28.7.2]_{14M}$ отвечает кристаллу $M1$ (а не $M2$): утолщенная светлая стрелка „1“, соответствующая в структуре (см. рис. 5, *a*) нормали к полосчатому контрасту в пластине $M1$, — с достаточной близостью на проекции (см. рис. 6, *b*) указывает на полюс плоскости залегания дефектов упаковки — $(001)_{14M}$.

Чтобы определить ориентировку мартенситного кристалла $M2$, присутствующего в структуре (см. рис. 5, *a*), использовали ограничивающее условие для кристалла $M2$. Оно состоит в том, что утолщенная стрелка „2“, перенесенная со структуры (см. рис. 5, *a*) на его стереографическую проекцию (рис. 6, *c*), должна указывать, как и в случае кристалла $M1$, — на полюс $(001)_{14M}$. Анализ показал, что для обеспечения такого условия кристалл $M2$ должен быть связан с кристаллом $M1$ двойниковым соотношением, по одной из двух плоскостей — $(\bar{1}07)_{14M}$ или $(107)_{14M}$ (что соответствует повороту на 180° вокруг нормали к выбранной плоскости), или поворотом на 90° вокруг направления $[010]_{14M}$. В каждом из трех случаев мы получаем кристаллографически эквивалентный вариант мартенситного кристалла. Чтобы правильно выбрать один из трех вариантов мы воспользовались вторым ограничивающим условием. Оно связано с ориентацией плоскости габитуса. Структура на рис. 5, *a* позволяет нам определить для каждого из двух мартенситных кристаллов направление следа плоскости габитуса (или связанное с ним направление проекции нормали к плоскости габитуса на плоскость фольги). Зная ориентационное соотношение между двумя мартенситными кристаллами, мы можем определить оба направления следов габитусов в одних координатах и рассчитать по ним нормаль к плоскости габитуса, которая должна быть одинакова в двух кристаллах (без учета знаков индексов). Решение такой кристаллографической задачи позволило определить единственно возможный из указанных выше трех предполагаемых вариантов ориентации кристалла $M2$ — двойниковый по плоскости $(\bar{1}07)_{14M} \parallel (010)_{L2_1}$ с ОЗ $[14.7.4]$. Одновременно удалось рассчитать индексы плоскостей габитуса двух мартенситных кристаллов, которые одинаковы по типу: $(\bar{1}.0.10)_{H1}$ и $(\bar{1}.0.\bar{1}0)_{H2}$.

На рис. 5, *e* приведена расчетная схема электронограммы для мартенсита $M2$. Как видно, она характеризуется расположением своих рефлексов весьма близким к рефлексам аустенита A (см. рис. 5, *c*) и почти совпадающим с рефлексами мартенсита $M1$ (рис. 5, *d*). Соответствующая стереографическая проекция представлена на рис. 6, *c*. Видно, что утолщенная стрелка „2“ указывает на полюс $(001)_{14M} \parallel \{110\}_{L2_1}$, отвечающий плоскости внутреннего двойникового (или залегания дефектов упаковки) в пластине $M2$. На всех стереографических проекциях (см. рис. 6, *a, b, c*) жирными линиями показаны следы рассчитанных габитусных плоскостей. Таким образом, в структуре на рис. 5, *a* мы наблюдаем мартенситные

пластины, находящиеся в двойниковом соотношении по плоскости $(\bar{1}07)_{14M}$. Следует отметить, что плоскость $(010)_{14M}$, след которой совпадает с нанесенной на структуре (рис. 5, *a*) штрихпунктирной линией, не является плоскостью двойникового. Эта плоскость оказалась перпендикулярной найденной плоскости двойникового $(\bar{1}07)_{14M}$, она, вероятно, является „плоскостью сдвига“ согласно приведенной в [9] классической схеме элементов двойникового.

Следует отметить, что не все рефлексы, присутствующие на микродифракции (см. рис. 5, *b*), идентифицированы по принадлежности к кристаллам A и $M1$ и $M2$. Большинство их — из числа рефлексов с пониженной интенсивностью, присутствуют в сетках, но не видны из-за слишком низкой расчетной интенсивности. Но есть также рефлексы — указанные малыми стрелками (см. рис. 5, *b*), которые не удалось связать с какой-либо конкретной сеткой из двух фаз. Эти рефлексы могут соответствовать соседней ориентировке мартенсита $14M$, не вошедшей в рассмотрение.

Найденное двойниковое соотношение между мартенситными кристаллами по плоскости $\{107\}$ мартенсита $14M$ не означает возможность такого двойникового в исследованном сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$, и мы не встречали в литературе данные об экспериментальном наблюдении $\{107\}$ -двойникового в сплавах Гейслера. Однако известно, что эта плоскость была получена [7] расчетом по феноменологической теории при исследовании мартенситного превращения $L1_0 \rightarrow 14M$ в сплавах с памятью формы типа $Ni-Al$, — как возможная при смешанном типе двойникового в сочленениях мартенситных кристаллов по модели „алмаза“ при самоаккомодации. Такой факт указывает на некоторую общность кристаллографических особенностей двух групп сплавов при мартенситном превращении, и она, безусловно, должна быть. Главное различие двух групп сплавов, обладающих памятью формы при образовании мартенсита $14M$, связано с параметром аустенита c (в мартенсите параметр b). Если этот параметр не связан геометрически с системой сдвига $(110)[\bar{1}10]$, действующей в мартенситном превращении, то кристаллометрические особенности мартенсита $14M$ в различных сплавах должны быть схожи между собой. Так, например, в сплавах со структурой Гейслера параметр c удвоен относительно базовой ОЦК-ячейки, а в двухкомпонентных сплавах — одинарный. Это различие в записи плоскостей аустенита отражается в 3-ем индексе, а мартенсита — во 2-м. Что касается плоскости двойникового $(107)_{14M}$, то ее второй индекс равен нулю. Поэтому плоскость двойникового $(107)_{14M}$ может быть применима не только к двухкомпонентным сплавам типа $Ni-Al$, но также к трехкомпонентным сплавам Гейслера.

Тем не менее, между двумя группами сплавов с памятью формы есть более глубокое различие: в трехкомпонентных сплавах Гейслера в процессе мартенситного превращения дополнительно участвуют магнитные эффекты. Их влияние на процесс образования мартенсита $14M$ может вносить свои кристаллографические

особенности, которые могут быть выявлены при дальнейшем исследовании.

4. Заключение

Исследована структура сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ после отжига методами оптической металлографии, электронной микроскопии, а также рентгеноструктурным методом. Показано, что при охлаждении в сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ наблюдается мартенситное превращение по типу $L2_1 \rightarrow 14M$ с образованием модулированной структуры мартенсита. Температура мартенситного перехода близка к температуре Кюри аустенита.

Проведен кристаллографический анализ структуры мартенсита с использованием расчетных схем электронограмм и стереографических проекций по уточненному базису ячейки кристаллической решетки с учетом экспериментально определенных параметров и максимального приближения к стехиометрическому составу сплава.

Экспериментально определены ориентационные соотношения между высокотемпературной $L2_1$ фазой и мартенситом $14M$: $(001)_{14M} \parallel (110)_{L2_1}$, $[100]_{14M} \parallel [\bar{1}10]_{L2_1}$, и, отвечающие им, габитусные плоскости мартенситных пластин $(\bar{1}.0.10)_{L2_1}$ и $(1.0.10)_{L2_1}$.

Показано, что наблюдаемый внутри мартенситных пластин полосчатый контраст отвечает плоскостям залегания дефектов упаковки: $(001)_{14M} \parallel \{110\}_{L2_1}$.

Между соседними пластинами мартенсита $14M$ обнаружено двойниковое соотношение по плоскости $(\bar{1}07)_{14M}$, которая, как известно из литературы, была рассчитана с использованием феноменологической теории применительно к двухкомпонентным сплавам с памятью формы типа Ni–Al, и рассматривалась авторами как возможная плоскость двоникования смешанного типа в структуре мартенсита $14M$.

Список литературы

- [1] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa. Appl. Phys. Lett. **85**, 4358 (2004).
- [2] W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, K. Ishida. Metall. Mater. Trans. A **38**^a, 759 (2007).
- [3] Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов. ФТТ **56**, 1583 (2014).
- [4] Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов, В.М. Счастливцев, Е.А. Фокина, П.Б. Терентьев. ФММ **114**, 911 (2013).
- [5] V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy. Phys. Met. Metallogr. **112**, 633 (2011).
- [6] Ю.В. Калетина, Н.Ю. Фролова, В.М. Гундырев, А.Ю. Калетин. ФТТ **58**, 1606 (2016).
- [7] Y. Murakami, K. Otsuka, S. Hanada, S. Watanabe. Mater. Sci. Eng. A **189**, 191 (1994).
- [8] Х. Варлимонт, Л. Дилей. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота / Пер. с англ. Наука, М. (1980), 208 с.
- [9] М.В. Классен-Неклюдова. Механическое двойникование кристаллов. Изд-во АН СССР, М.(1960), 261 с.