

05,11

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

© В.Г. Пушин^{1,2}, Е.Б. Марченкова¹, А.В. Королев^{1,2}, Н.И. Коуров¹,
Е.С. Белослудцева¹, А.В. Пушин¹, А.Н. Уксусников¹

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² 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 NiTi ($\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$) и Ni_2MnGa ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$, 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 фоновых мод [1–8]. Существенным следствием ТМП в них является наличие эффектов памяти формы (ЭПФ), которые в ферромагнетиках типа Ni_2MnGa 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 $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ — 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 $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$, обладающих магнитоуправляемыми ЭПФ, нестехиометрический сплав $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ 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 $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$, 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 $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ (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 $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$

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 G² 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 CuK_{α} -излучении.

3. Электросопротивление сплавов

При температурах выше комнатной (T больше A_f и T_C) величина удельного электросопротивления в исследованном сплаве ρ 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 ρ_0 образца исходного атомно-упорядоченного сплава $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ значительно (примерно в 4 раза) меньше, чем ρ_0 быстрозакаленного и, очевидно, частично разупорядоченного сплава того же химического состава.

Из рис. 1, а, б 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-

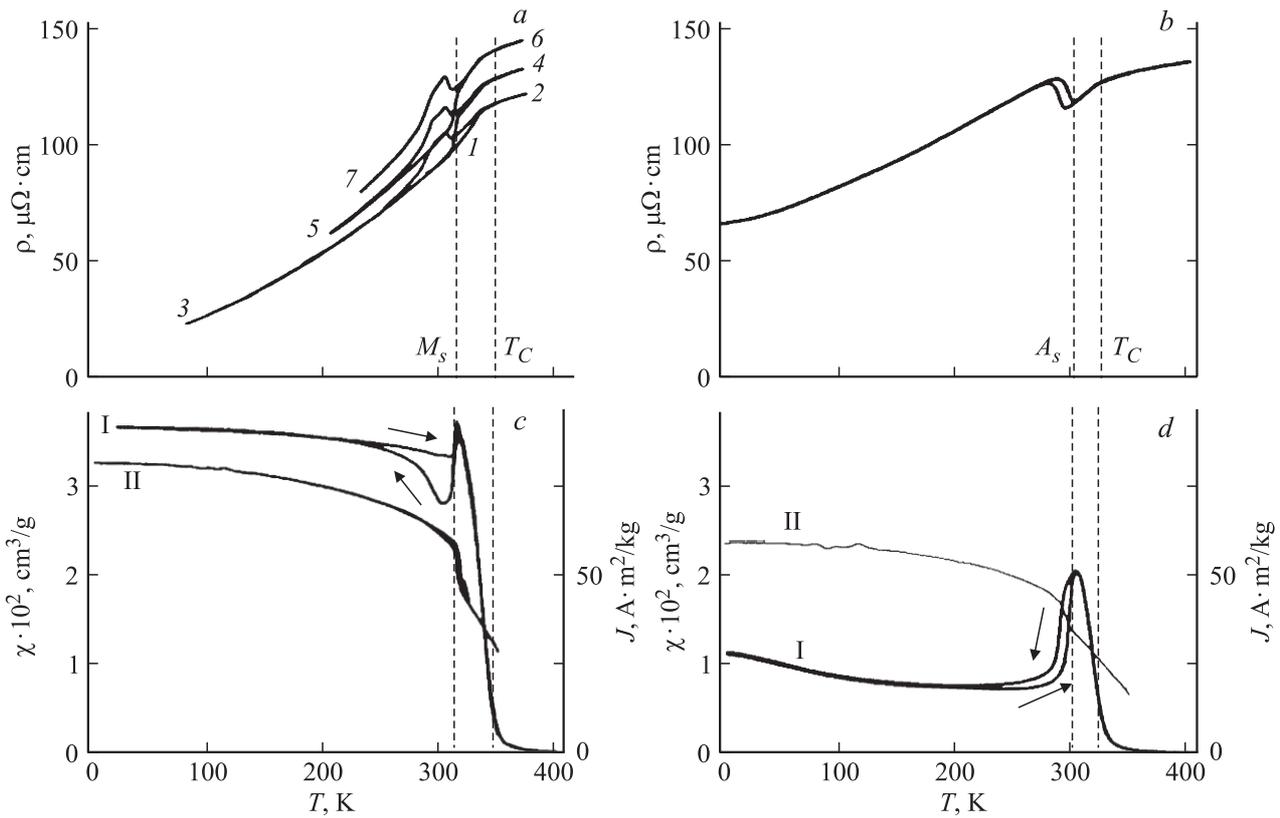


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$, восприимчивости $\chi(T)$ (I) и намагниченности $J(H)$ (II) исходного литого (*a, c*) и быстрозакаленного (*b, d*) сплавов; намагниченность J измерялась при $H = 4 \text{ MA/m}$, а восприимчивость $\chi(T)$ при $H = 79.6 \text{ kA/m}$. 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 ρ 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 охлаждения–нагрев сопровождался необратимым возрастанием величины электросопротивления образца

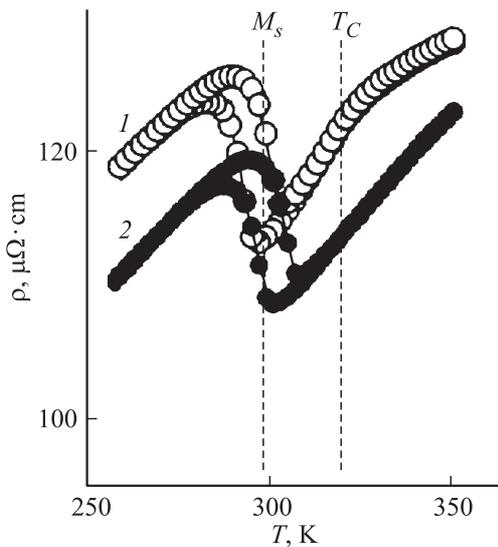


Рис. 2. Электросопротивление $\rho(T)$ БЗР-сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ в нулевом магнитном поле (1) и в поле $H = 7.17 \text{ MA/m}$ (2) в зависимости от температуры.

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, K	M_f, K	A_s, K	A_f, K	T_C, K
Литой, $H \approx 0$	315	280	315	335	356
БЗР, $H \approx 0$	294	286	290	302	329
БЗР, $H \approx 7.17 \text{ MA/m}$	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 $H = 7.17 \text{ MA/m}$ данные температуры увеличились на 4–8 К по сравнению с температурами исходного БЗР-сплава (рис. 2).

4. Магнитные свойства сплавов

Результаты измерений магнитной восприимчивости χ , намагниченности J , а также удельного электросопротивления ρ в магнитном поле приведены на рис. 1, *c, d* и 2. Видно, что в БЗР-сплаве величины намагниченности $J(H)$ при $H = 4 \text{ MA/m}$ и соответственно спонтанного момента, измеренные при $T = 2 \text{ K}$, уменьшились практически в 1.5 раза (рис. 1, *d*). В области низких температур низкополевая ($H < 80 \text{ kA/m}$) 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 μ_{eff} (4.38 и 4.36 $\mu_B/\text{f.u.}$, где μ_B — магнетон Бора) в условиях резкого увеличения отношения μ_{eff}/μ_s (где μ_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 $H = 7.17 \text{ MA/m}$, 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 mm деформировались на цилиндрических оправках диаметром $D = 2 \text{ mm}$ изгибом на 180° (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	$M_s - M_f, \text{K}$	$A_f - A_s, \text{K}$	$M_s - A_s, \text{K}$	$A_f - M_f, \text{K}$	$A_s - M_f, \text{K}$	$A_f - M_s, \text{K}$	$\Delta T, ^\circ \text{K}$
Литой, $H \approx 0$	35	20	0	55	35	20	27
БЗР, $H \approx 0$	8	12	4	16	4	8	6
БЗР, $H \approx 7.17 \text{ MA/m}$	8	8	0	16	8	8	8

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

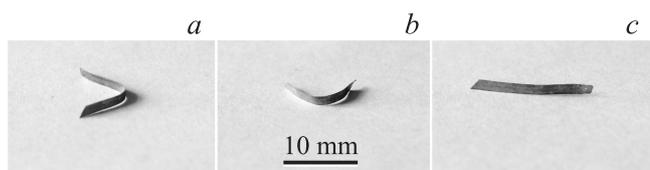


Рис. 3. Фотографии БЗР-ленты при термомеханических испытаниях для реализации ЭПФ: придание прямолинейной ленте изгибом С-образной формы при комнатной температуре (а), частичное самопроизвольное распрямление при нагреве в межкритическом интервале температур (b), полное выпрямление образца при нагреве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

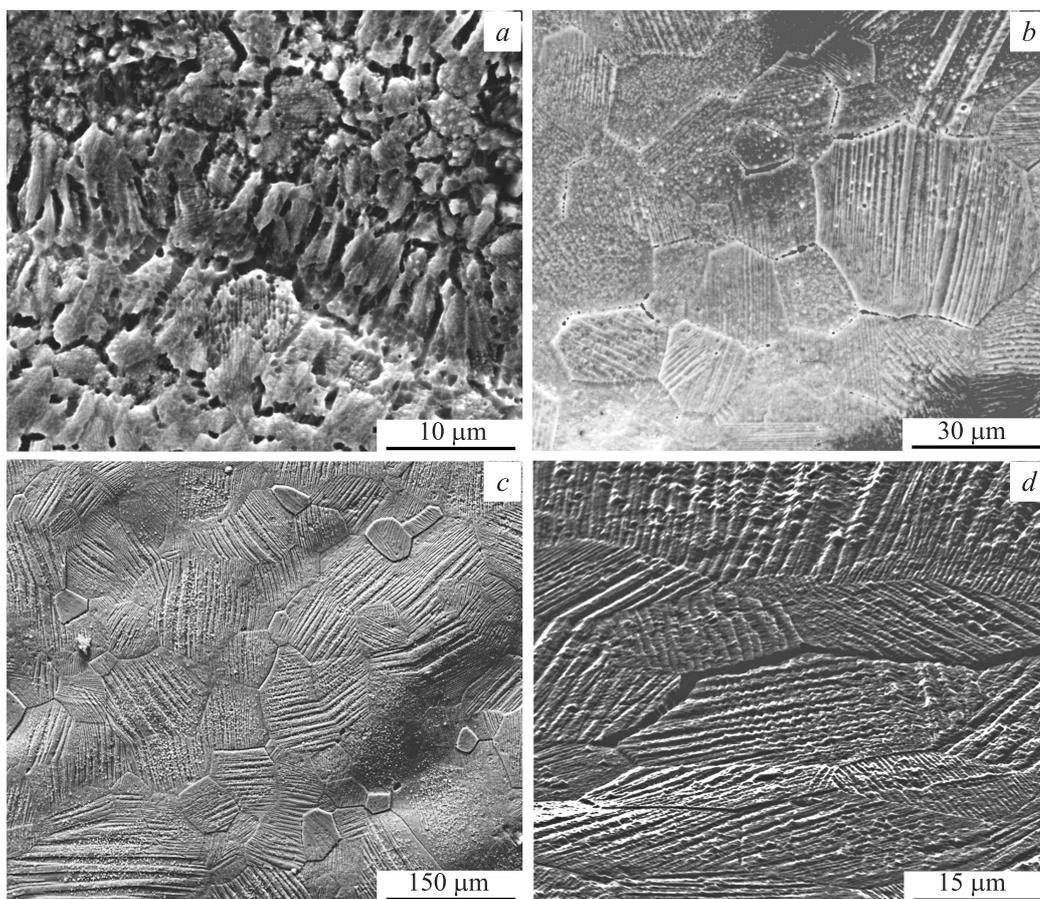


Рис. 4. SEM-изображения БЗР-сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ в исходном состоянии (а), после отжига при 1073 К в течение 5 h (b) и после отжига при 1073 К в течение 72 h (с, d).

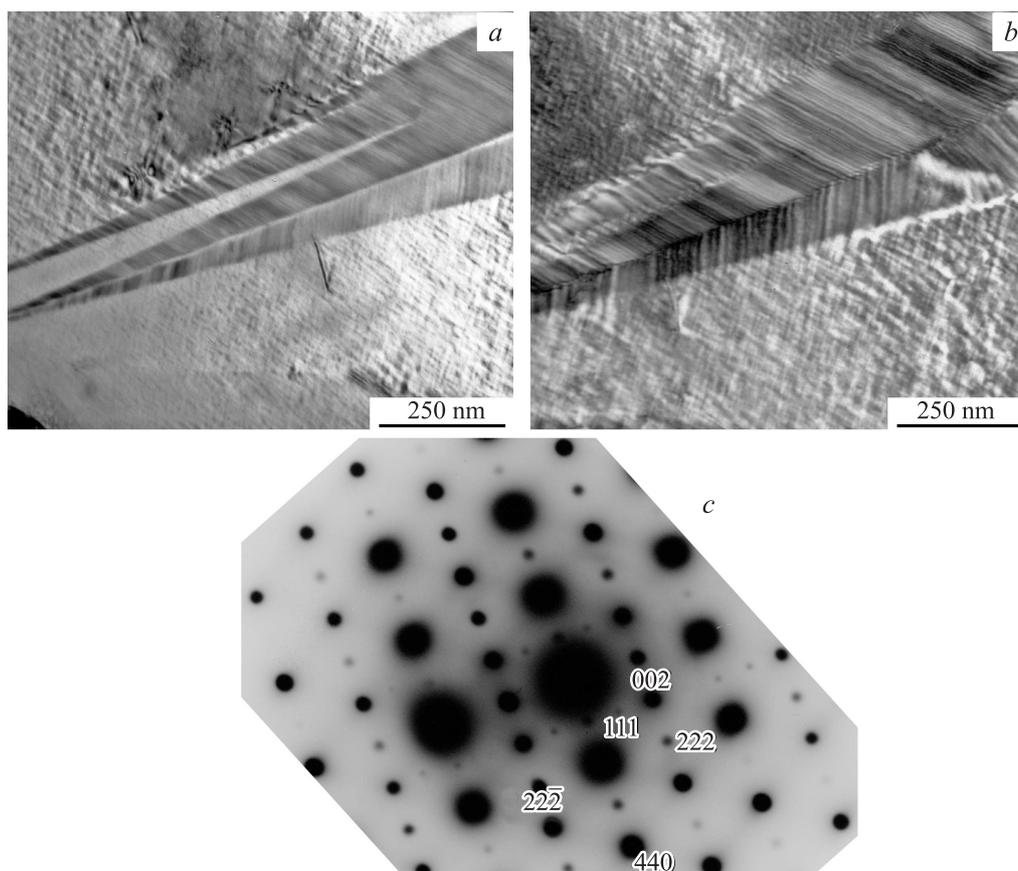


Рис. 5. ТЕМ-изображения (*a, b*) и соответствующая микроэлектронграмма (*c*) литого сплава.

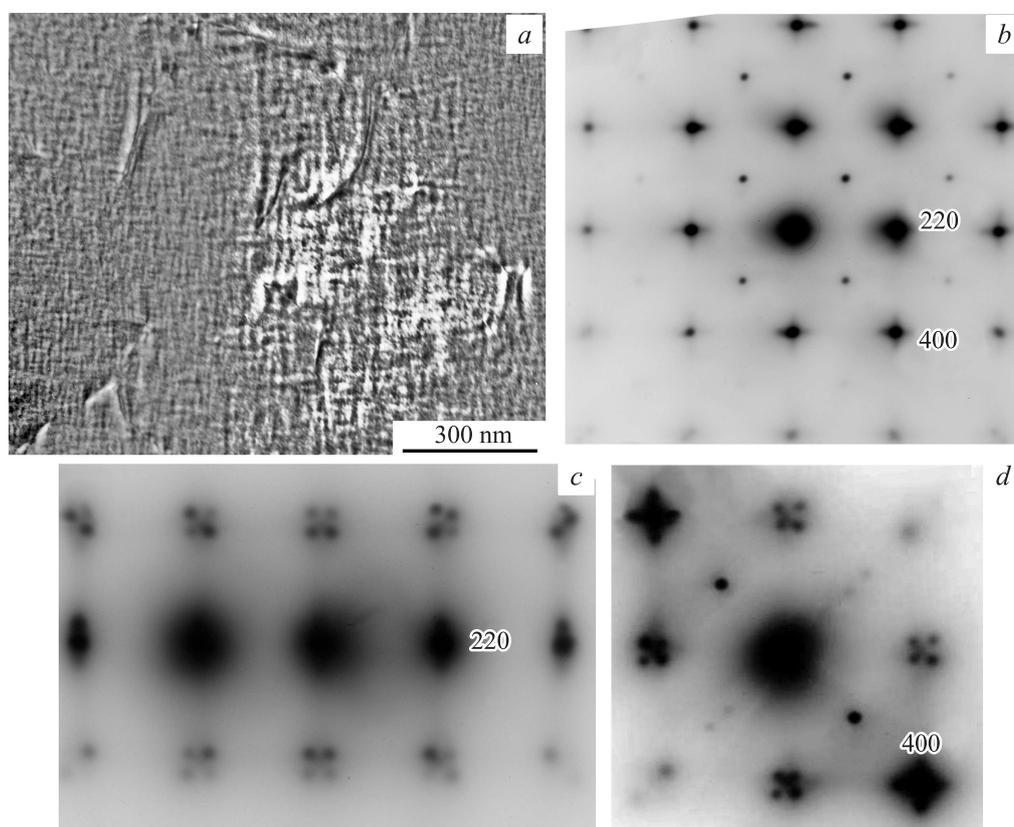


Рис. 6. ТЕМ-изображение (*a*) и соответствующие микроэлектронграммы (*b–d*) L_{21} -аустенита БЗР-сплава.

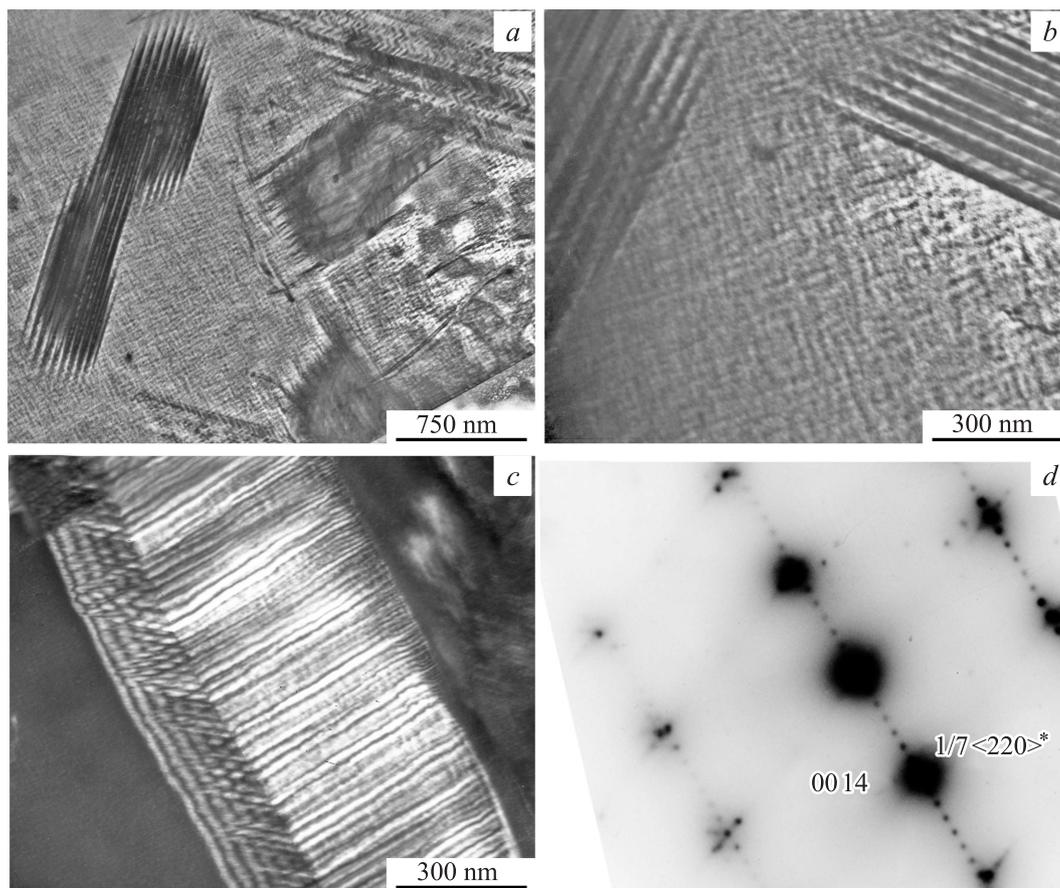


Рис. 7. ТЕМ-изображения (*a–c*) и соответствующая микроэлектроннограмма (*d*) длиннопериодного мартенсита литого сплава при комнатной температуре (*a, b*) и 170 К (*c, d*).

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° 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 $10M$.

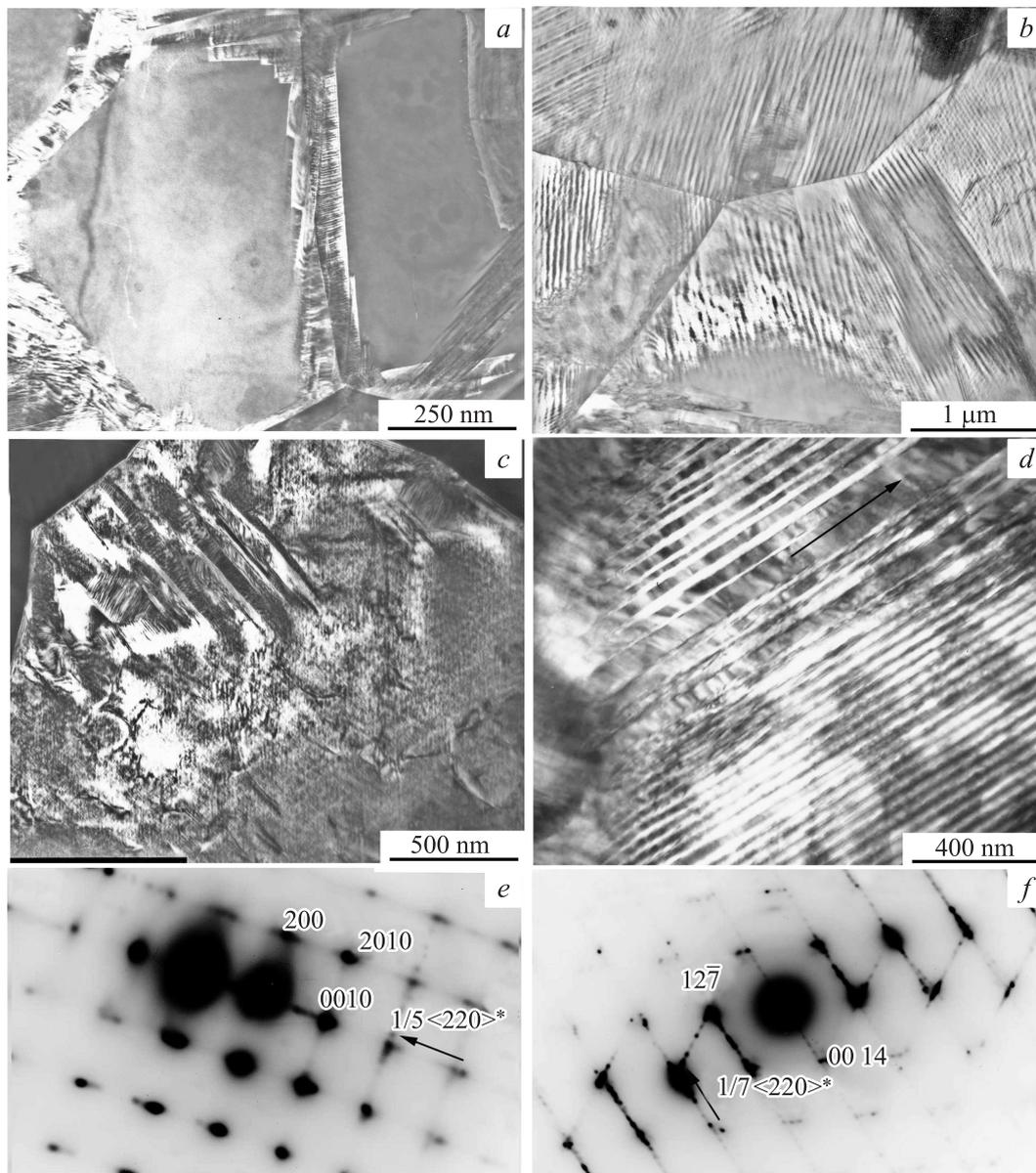


Рис. 8. ТЕМ-изображения и соответствующие электронограммы БЗР-сплава при комнатной температуре (*a, c, e*) и при 170 К (*b, d, f*).

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 завершилось во всех зернах с образованием попарно двойникового мартенсита 14М однопакетной морфологии (рис. 8, *b, d, f*). Таким образом, первоначально двухфазный при комнатной температуре сплав $L2_1 + 10M$ испытал 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-

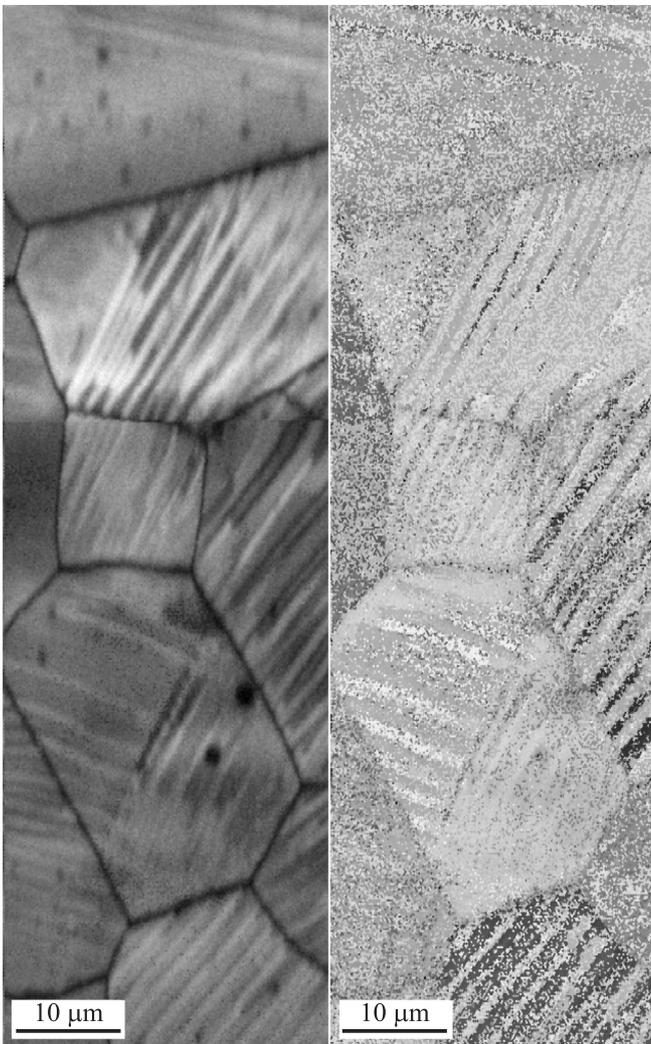


Рис. 9. Карты распределения двойникованной зеренной микроструктуры БЗР-сплава после отжига при температуре 1073 К в течение 72 h по их линейным размерам и кристаллографическим ориентациям, полученные методом SEM (EBSD). Дискретный контраст микродвойниковой структуры (правая часть рисунка) обусловлен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

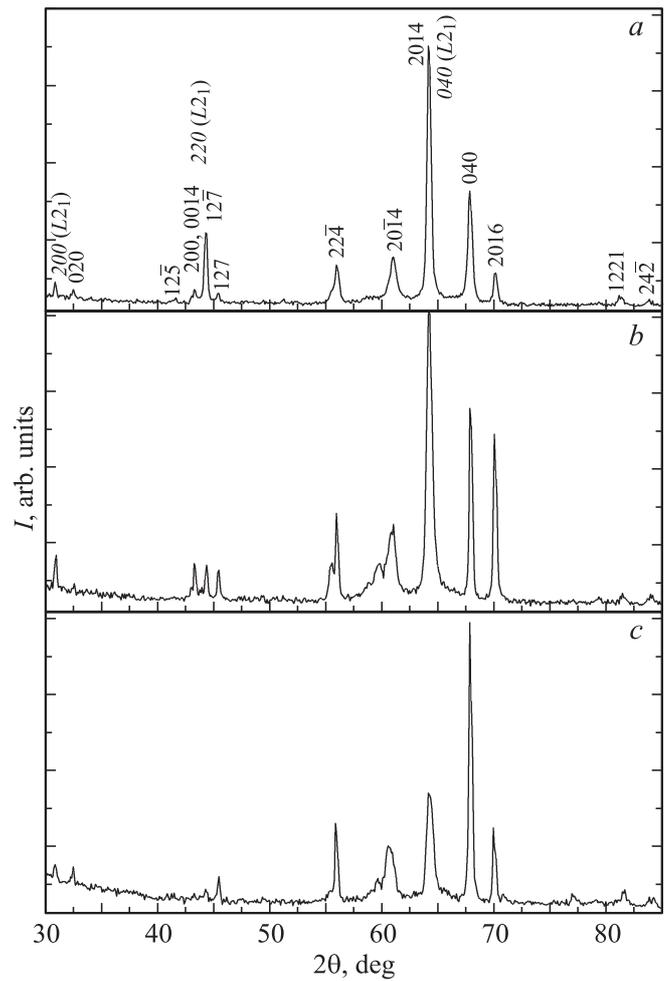


Рис. 10. Рентгенограммы сплава $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ с сильной кристаллографической кубической текстурой остаточного $L2_1$ -аустенита (курсив), наследуемой $14M$ -мартенситом. *a* — исходное БЗР-состояние, *b, c* — БЗР-сплав после отжига при 1073 К в течение 5 h и при 1073 К в течение 72 h соответственно.

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.