

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

**МАРЧЕНКОВА ЕЛЕНА БОРИСОВНА**

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$   
С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ**

01.04.07- Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико -математических наук, профессор

Пушин Владимир Григорьевич

Екатеринбург-2019

## Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор. Структура, фазовые превращения и физические свойства сплавов с эффектом памяти формы.....	12
1.1 Мартенситные превращения в металлических сплавах и соединениях.....	12
1.2 Явление термоупругого равновесия при мартенситных превращениях.....	17
1.3 Предмартенситные явления.....	23
1.3.1 Упругие свойства сплавов.....	24
1.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия.....	28
1.4 Эффекты памяти формы в сплавах и металлических соединениях.....	30
1.5 Термоупругие мартенситные превращения в ферромагнитных материалах.....	34
1.5.1 Структура L2 <sub>1</sub> –аустенита сплавов Гейслера на основе Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>25</sub> .....	36
1.5.2 Структура мартенситных фаз и последовательность термоупругих мартенситных превращений.....	38
1.6 Постановка задачи .....	43
2 Материалы и методы исследований.....	44
2.1 Исследуемые материалы.....	44
2.1.1 Получение литых сплавов.....	44
2.1.2 Получение сплавов методом быстрой закалки из расплава.....	45
2.1.3 Обработка сплавов методом кручения под высоким давлением.....	45
2.2 Исследования структуры и фазового состава образцов.....	46
2.2.1 Рентгеноструктурный фазовый анализ.....	47
2.2.2 Электронная микроскопия.....	47
2.3 Методики исследования физических свойств.....	48
2.3.1 Электросопротивление.....	48
2.3.2 Магнитосопротивление.....	49
2.3.3 ТермоЭДС.....	49
2.3.4 Магнитные свойства.....	50
2.3.5 Тепловые свойства.....	50
3 Влияние отклонения от стехиометрического состава и легирования на структуру и свойства сплавов на основе Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>25</sub> .....	51
3.1 Сплавы системы Ni <sub>50</sub> Mn <sub>50-x</sub> Ga <sub>x</sub> .....	51
3.1.1 Магнитные измерения критических температур.....	53

3.1.2 Рентгеноструктурный фазовый анализ.....	55
3.1.3 Особенности микроструктуры сплавов.....	57
3.2 Сплавы системы $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga$ .....	61
3.2.1 Рентгеноструктурный фазовый анализ.....	63
3.2.2 Особенности микроструктуры сплавов.....	66
3.2.3 Магнитные свойства сплавов.....	70
Выводы к 3 главе.....	72
4 Влияние легирования медью и кобальтом на структуру и свойства сплавов системы $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ .....	74
4.1 Сплавы системы $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ .....	75
4.1.1 Рентгеноструктурный анализ.....	75
4.1.2 Особенности микроструктуры сплавов $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ .....	76
4.1.3 Магнитные свойства.....	78
4.1.4 Электрические свойства.....	80
4.1.5 Тепловое расширение.....	81
4.2 Сплавы системы $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ .....	82
4.2.1 Рентгеноструктурный анализ.....	82
4.2.2 Особенности микроструктуры сплавов $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ .....	84
4.2.3 Магнитные свойства .....	86
4.2.4 Электрические свойства.....	87
4.2.5 Тепловое расширение .....	89
4.3 Влияние комплексного легирования Cu и Co на мартенситное превращение и свойства сплавов системы Ni-Mn-Ga.....	91
Выводы к главе 4.....	97
5 Влияние быстрой закалки из расплава на структуру и свойства сплавов на основе $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ .....	99
5.1 Сплав $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ .....	100
5.1.1 Рентгеноструктурный анализ быстрозакаленного сплава $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ .....	100
5.1.2 Особенности микроструктуры сплавов $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ .....	102
5.1.3 Физические свойства сплавов $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ .....	108
5.2 Сплав $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ .....	110
5.2.1 Рентгеноструктурный анализ сплава $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ .....	110

5.2.2 Особенности микроструктуры сплавов $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ .....	111
5.2.3 Физические свойства сплавов $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ .....	117
5.2.4 Эффект памяти формы в быстрозакаленных сплавах $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ и $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ .....	119
Выводы к главе 5 .....	120
6 Влияние интенсивной мегапластической деформации на структуру и свойства сплавов на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ .....	122
6.1 Особенности структуры и фазового состава сплавов после кручения под высоким давлением и отжига по просвечивающей микроскопии .....	122
6.2 Особенности структуры и фазового состава сплавов после кручения под высоким давлением и отжига по данным рентгеноструктурного фазового анализа.....	135
6.3 Физические свойства сплавов после кручения под высоким давлением и отжига.....	139
6.3.1 Электрические и решеточные свойства.....	139
6.3.2 Магнитные свойства .....	141
6.3.3 Тепловые и электрические свойства сплава подвергнутого кручению под высоким давлением $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ .....	145
6.3.4 Магнитные свойства сплава $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ подвергнутого кручению под высоким давлением .....	149
6.3.5 Магнитосопротивление сплавов.....	151
6.3.6 Тепловое расширение, электрические и магнитные свойства сплавов Гейслера $\text{Ni}_{48}\text{Me}_2(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}) \text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ ) .....	152
6.3.7 Обсуждение результатов .....	156
Выводы к 6 главе.....	158
Заключение .....	160
Список опубликованных работ автора.....	161
Список используемой литературы .....	163

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Важным и все более востребованным в условиях ускоряющегося мирового экономического развития науки, техники и технологий становится создание новых конструкционных и функциональных материалов различного назначения. Использование температуры, механических нагрузок, магнитных полей для обеспечения термоупругого мартенситного превращения позволяет реализовать целый ряд уникальных физических явлений, таких как память формы, гигантские сверхупругость, магнитокалорический и ряд других эффектов, которые выделяют так называемые интеллектуальные или smart-материалы, являющиеся их носителями, в особый отдельный класс практически важных функциональных материалов. Для современного развития техники необходимы такие smart-материалы, которые могут быть использованы в более широких температурных, силовых и иных практически важных условиях, а с другой стороны, существенным их недостатком является хрупкость в обычном поликристаллическом состоянии, исключающая реализацию данных эффектов в циклическом многократном и даже однократном применении. Поэтому все более важными, но практически не решенными остаются проблемы оптимального легирования и разработки пластифицирующих способов и технологий для поликристаллических материалов с магнитоуправляемыми эффектами памяти формы.

Целью данной работы является установление закономерностей структурно-фазовых превращений и формирования физических свойств многокомпонентных сплавов на основе системы  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  в исходном поликристаллическом состоянии, а также подвергнутых быстрой закалке расплава и интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением для измельчения и модификации их зеренной структуры.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Выяснить особенности структурно-фазовых превращений и физических свойств легированных трехкомпонентных нестехиометрических сплавов квазибинарных разрезов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25} - \text{Ni}_{75}\text{Ga}_{25}$  и  $\text{NiMn-NiGa}$ ;
2. Определить влияние четырех – и пятикомпонентного легирования на структурно-фазовые превращения и физические свойства сплавов  $\text{Ni-Mn-Ga}$  (Cu, Co);
3. Выявить влияние быстрой закалки из расплава на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ ;
4. Установить влияние кручения под высоким давлением на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ .

В качестве объектов исследования выбраны сплавы на основе системы Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  (с добавлением железа, кобальта или меди).

Предметом исследования являются фазовые и структурные превращения, микроструктура, физические свойства сплавов.

Научную новизну диссертационной работы определяют следующие результаты, полученные лично соискателем:

1. Для сплавов квазибинарного разреза  $\text{NiMn-NiGa}$  и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}\text{-Ni}_{75}\text{Ga}_{25}$  определены полные температурно-концентрационные зависимости термоупругих мартенситных превращений. Установлены типы и параметры кристаллических решеток, а также ориентационные соотношения аустенита и мартенситных фаз 2M, 10M и 14M. Измерены температуры магнитного и мартенситных превращений в широком диапазоне химических составов.

2. Показано, что легирование сплавов  $\text{Ni-Mn-Ga}$  медью или кобальтом вместо никеля существенно снижает температуры термоупругого мартенситного превращения, тогда как, напротив, их увеличивает совместное легирование медью или кобальтом взамен никеля и кобальтом взамен галлия, более чем на 100 К превышая аналогичные температуры в других ферромагнитных сплавах Гейслера, что переводит данные сплавы в особый класс материалов с высокотемпературными магнитоуправляемыми мартенситными превращениями.

3. Обнаружено, что сверхбыстрая закалка сплавов  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  и  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$  обеспечивает при реализации эффектов памяти формы значительное возрастание термоциклической прочности и пластичности образцов, что обусловлено существенным (на 2-3 порядка) измельчением их зёрновой микроструктуры. При измерениях физических свойств сплавов, быстрозакаленных из расплава (электросопротивление, термоЭДС, магнитная восприимчивость и намагниченность в сильных магнитных полях) установлено, что температурный интервал петли гистерезиса свойств и термомагнитоупругих мартенситных превращений вдвое сужается, а в магнитном поле  $H=4$  МА/м смещается на 5-10 К в область более высоких температур.

4. Установлено, что радикально измельчает структуру сплавов на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  до нанокристаллического и частично аморфизированного состояния мегапластическая деформация кручением под высоким давлением. При этом обнаружено, что по мере роста величины давления и степени деформации независимо от исходного состояния аустенитного  $L_{21}$ , или мартенситного, происходит деформационно-индуцированное атомное разупорядочение и трансформация типа

структуры по схеме  $B2(\text{ОЦК}) \rightarrow A2(\text{ОЦК}) \rightarrow A1(\text{ГЦК})$ . Отжиг обеспечивает вначале расстекловывание аморфной фазы, затем первичную нанорекристаллизацию в смесь фаз  $L2_1$  и  $B2$ , а при температурах выше 770 К рекристаллизацию в ультрамелкозернистую структуру и одновременное восстановление дальнего атомного порядка по типу  $L2_1$  сверхструктуры. Обнаружен размерный эффект подавления мартенситного превращения в сплавах с размером зерен менее 80 нм.

5. Обнаружено, что после мегапластической деформации кручением сплавы имеют отрицательный температурный коэффициент электросопротивления и магнитоупорядоченное состояние при низких температурах. Последующий отжиг при 800-900К обеспечивает восстановление всех исследованных физических свойств, присущих исходным поликристаллическим сплавам – прототипам и улучшает их пластичность.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установленные в работе температурно-концентрационные зависимости и структурно-морфологические закономерности термоупругих мартенситных превращений в исследуемых сплавах, закладывают основы для дальнейшего теоретического исследования и практического применения таких материалов. Полученные результаты по изучению их микроструктуры и свойств дают возможность использовать данные сплавы для разработки и изготовления различных конструктивных элементов в разных областях применения. Поскольку температуры мартенситных превращений сплавов данной группы изменяются в очень широком диапазоне, им можно найти применение в самых различных сферах техники, подбирая химический состав и способ синтеза в зависимости от требуемого интервала температур и реализуемых магнито- и термоупругих обратимой деформации и памяти формы, магнитокалорического и других эффектов.

Методология и методы исследования. Методологической основой послужили научные труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области физики конденсированного состояния и материаловедения. В работе для определения температур мартенситного и магнитного перехода использовались несколько физических методов – резистометрия, магнитометрия, dilatометрия, для определения химического и фазового состава – элементный спектральный и рентгеновский энергодисперсионный микроанализ, рентгеноструктурный фазовый анализ и микродифракция электронов. Исследования микроструктуры выполняли методами аналитической просвечивающей и растровой электронной микроскопии высокого разрешения, в том числе ориентационной растровой микроскопии, а также световой металлографии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлены температурно-концентрационные зависимости термоупругих мартенситных превращений, структурных типов, ориентационных соотношений, пакетно-двойниковой морфологии мартенситных фаз в сплавах Гейслера на основе двух квазибинарных систем  $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$  ( $x=19-25$  %) и  $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$  ( $x=0-10$  %) в зависимости от трех-пятикомпонентного легирования.

2. Обнаружены эффекты значительного возрастания термоциклической прочности и пластичности и уменьшения на 2-3 порядка размеров зерен сплавов  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  и  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ , полученных сверхбыстрой закалкой из расплава, сужение вдвое температурного интервала петли гистерезиса физических свойств и термомагнитоупругих мартенситных превращений, а также его повышение на 5 -10 К в магнитном поле  $H=4$  МА/м.

3. Обнаружен эффект радикального деформационно–индуцированного измельчения структуры сплавов на основе  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  до нанокристаллического и частично аморфизированного состояния кручением под высоким давлением. При этом, впервые показано, что по мере роста величины давления и степени деформации независимо от исходного состояния (аустенитного или мартенситного) происходят атомное разупорядочение и трансформация типа структуры по схеме  $B2(OЦК) \rightarrow A2(OЦК) \rightarrow A1(ГЦК)$ . Установлен размерный эффект подавления термоупругого мартенситного превращения в легированных сплавах на основе Ni-Mn-Ga с размером зерен менее 80 нм.

4. Установлено наличие стадийности структурных изменений при последующем после кручения сдвигом под давлением отжиге: при пониженных температурах ( $\leq 570K$ ) расстекловывание аморфной фазы; при  $570K \leq T \leq 770K$  первичная нанорекристаллизация в смесь фаз  $L2_1$  и  $B2$ ; а при температурах выше 770K рекристаллизация с образованием ультрамелкозернистой структуры при одновременном восстановлении дальнего атомного порядка сверхструктуры по типу  $L2_1$ .

5. В исследованных сплавах, подвергнутых мегапластической деформации кручением, обнаружен отрицательный температурный коэффициент электросопротивления при сохранении магнитоупорядоченного состояния. Последующий отжиг при 800–900 К приводит к восстановлению нормальной зависимости электросопротивления, присущей сплавам-прототипам.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обусловлена использованием аттестованных образцов, проведением измерений на сертифицированном



оборудовании Центра коллективного пользования Института физики металлов Уральского отделения Российской академии наук (ЦКП ИФМ УрО РАН), а также воспроизводимостью результатов на большом числе сплавов и их согласием с известными в литературе данными, полученными другими методами; применением современных методов изучения структуры и фазового состава, включая растровую и просвечивающую аналитическую электронную микроскопию высокого разрешения, рентгеноструктурный фазовый анализ, резистометрические, дилатометрические и магнитометрические исследования.

Личный вклад автора. Диссертационная работа автора выполнялась под руководством и при непосредственном участии научного руководителя доктора физ.-мат. наук, профессора В.Г. Пушина. Лично автором были подготовлены образцы и выполнены исследования методами рентгеноструктурного фазового анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, а также обработка и обсуждение результатов, в том числе при оформлении публикаций в печать. Дилатометрический анализ проводился совместно с к.ф.-м.н., снс В.А. Казанцевым в лаборатории нейтронных исследований ИФМ УрО РАН. Изучение температурных зависимостей электросопротивления сплавов выполнялись автором совместно с д. ф.-м. н., гнс Н.И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и намагниченности исследовались автором совместно с к.ф.-м.н., внс А.В. Королевым в отделе магнитных измерений в ЦКП ИФМ УрО РАН, и с к.ф.-м.н., внс А.Г. Поповым в лаборатории ферромагнитных сплавов ИФМ УрО РАН.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 9 статей в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, глава в монографии, а также 21 тезис докладов на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях:

1. 45-я международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Белгород, 2006).
2. XX-я международная юбилейная школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники» НМММ-20 (Москва, 2006).
3. X Международный симпозиум Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах ОМА-10 (Сочи, 2007).
4. I Международная конференция «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь-Украина-Россия» НАНО-2008 (Минск, 2008).
5. 25 International Conference on Low Temperature Physics LT25 (Amsterdam, 2008).
6. III Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009 (Екатеринбург, 2009)

7. XXI Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» НМММ-XXI (Москва, 2009).
8. 4-я Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2011 (Москва, 2011).
9. 51-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 2011).
10. Вторые Московские чтения по проблемам прочности (Москва, 2011).
11. Бернштейновские Чтения по термомеханической обработке материалов (Москва, 2011).
12. XX Петербургские чтения по проблемам прочности (С.-Петербург, 2012).
13. XXXVI Международная конференция «Совещание по физике низких температур». (С.-Петербург, 2012).
14. VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов». (Черноголовка, 2012).
15. V Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2013 (Москва, 2013).
16. Международный симпозиум «Физика кристаллов-2013 (Москва, 2013).
17. 8-я Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» ФППК-2014 (Черноголовка, 2014).
18. XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2015).
19. VI Euro-Asian Symp. «Trends in Magnetism» EASTMAG-2016 (Красноярск, 2016).
20. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016).
21. Вторая Международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы» (Санкт-Петербург, 2016).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ УрО РАН по теме «Структура», следующих программ и грантов: Госконтракта №02.513.11.3053, Проектов Президиума РАН №09-П-2-1036, №12-П-2-1060, Проектов УрО РАН №11-2-14-ДМУ, №12-2-007-ДМУ, №15-17-2-12, №18-10-2-39, Проектов РФФИ №06-02-16695, №07-02-97606, №07-03-96062, №08-02-00844, №11-02-00021, №14-02-00379, 15-02-06686, 15-02-01782, Проекта РНФ 15-12-10014.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Изложенные в диссертации результаты соответствуют пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», пункту 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы» и пункту 3 «Изучение экспериментального

состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным п.14 Положения о присуждении ученых степеней. Текст диссертации представляет собой научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и (или) источник заимствования, не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

#### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 175 страниц, включая 13 формул, 28 таблиц и 128 рисунков. Список литературы включает 162 наименований.

Первая глава посвящена обзору опубликованной литературы по теме диссертации и постановке задач. Во второй главе обоснован выбор материалов и описаны методы исследований, используемые в работе. В третьей главе приведены результаты анализа влияния отклонения от стехиометрического состава и легирования на структуру и свойства сплавов на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  в двух квазибинарных разрезах  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$  (NiMn-NiGa) и  $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$  ( $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ - $\text{Ni}_3\text{Ga}$ ). В четвертой рассмотрены результаты изучения влияния легирования медью и кобальтом на структуру и свойства сплавов системы  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , при легировании, как отдельно медью и кобальтом, так и совместным легировании сплава обоими элементами. Пятая глава посвящена исследованию влияния быстрой закалки из расплава на структуру и свойства сплавов. В шестой главе приведены результаты изучения воздействия интенсивной пластической деформации на структуру и свойства сплавов как нестехиометрических на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , так и сплавов, легированных медью, железом и кобальтом. В заключении были сформулированы основные результаты работы.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

## 1.1 Мартенситные превращения в металлических сплавах и соединениях

Мартенситное превращение (МП) со времени его обнаружения привлекает пристальное внимание и является объектом многочисленных исследований. Согласно Г.В. Курдюмову МП заключается в закономерной бездиффузионной перестройке кристаллической решетки, при которой атомы не обмениваются местами, а лишь согласованно, кооперативно смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межатомные, являясь фазовым превращением I-го рода в однокомпонентной системе в условиях значительных внутренних напряжений, возникающих вследствие собственной деформации в превращенной области [1, 2].

Первоначально под МП понимали  $\gamma$  (ГЦК)  $\rightarrow$   $\alpha$  (ОЦК) структурное превращение в сталях, происходящее при быстром охлаждении, в результате которого возникал особый тип структуры – высокопрочный мартенсит. В дальнейшем были исследованы и установлены основные особенности данного типа фазового превращения в широком классе материалов и сводились они к следующему [1-30]: бездиффузионный характер превращения, при котором химический состав мартенсита остается таким же, как и в исходной фазе; сдвиговый, кооперативный механизм согласованных смещений атомов при перестройке одной кристаллической решетки в другую, при котором атомы не меняют своих соседей, а сами смещения достаточно малы (обычно в пределах не более 0,1%) и не превышают межатомные расстояния; возможность индуцирования посредством упругой или пластической деформации; термическая обратимость (поэтому превращение при охлаждении называют прямым, при нагреве - обратным); специфические размерно-ориентационные соотношения и морфология продуктов превращения, обеспечивающие минимальные упругие искажения и появление индивидуальных или сгруппированных разным образом мартенситных кристаллов в виде реек, линз, пластин различных, в том числе двойниковых ориентаций, с когерентными и полукogerентными плоскими межкристаллитными и межфазными границами. При микроскопическом наблюдении на специально приготовленных полированных шлифах образцов МП проявляется в виде характерного рельефа на их поверхности.

Превращения, аналогичные МП в сталях, наблюдаются в разнообразных твердых телах (металлах, диэлектриках, полупроводниках, органических соединениях) и являются одним из основных видов фазовых превращений в твердом состоянии наряду с распадом и атомным упорядочением твердых растворов.

Особенности МП чрезвычайно многообразны. Они могут протекать как атермически (со взрывной кинетикой при скоростях вплоть до скорости звука), так и изотермически, с неполным или полным переходом в мартенсит всего материала (вплоть до 100%), быть обратимыми или необратимыми, приводить к возникновению морфологически разных структур, зависящих от кристаллогеометрии и физических свойств исходной и конечной фаз, а также от развития релаксационных процессов. Среди превращений, носящих название мартенситных, выделяют превращения "почти II-го рода" и ярко выраженные превращения I-го рода, сопровождающиеся большими тепловыми и объемными эффектами и значительным гистерезисом между температурами прямых и обратных превращений [4-30].

Появление мартенситного кристалла внутри исходной аустенитной матрицы вследствие значительных внутренних напряжений, индуцированных ее собственной деформацией в превращенной области, сопровождается возникновением упругой и поверхностной энергий. Если различие кристаллических решеток фаз невелико (в частности, объемные и линейные эффекты превращения) и приспособление (аккомодация) кристаллов новой фазы и матрицы не сопровождается необратимой пластической деформацией, то превращение будет иметь полностью термически обратимый характер [6-20]. Температурный гистерезис между прямым и обратным (при нагреве или разгрузке напряжений) превращениями в этом случае невелик, и при обратном превращении полностью восстанавливается структура и кристаллографические ориентации исходной фазы. Такому обратимому характеру превращения, помимо малого различия кристаллических решеток исходной и конечной фаз, способствует низкий модуль упругости аустенита и мартенсита и высокий предел упругости при наличии дисперсных фаз (в случае двухфазных сплавов), что обеспечивает упругую аккомодацию собственной деформации превращения  $\epsilon_0$ . Мартенситные превращения такого типа называются термоупругими (ТМП) [2, 6, 7]. Обратимый характер превращения является необходимым условием для появления целой гаммы неупругих обратимых эффектов при внешнем нагружении (сверхупругости, или псевдоупругости, или резиноподобного поведения, а также демпфирования) и нагреве (эффектов памяти формы) [6-24].

Если различие кристаллических решеток фаз велико и не может быть адаптировано по псевдоупругому механизму (прежде всего путем упругой аккомодации между кристаллами мартенсита, в том числе двойникованных), МП сопровождается пластической деформацией с образованием дислокаций и возникновением системы структурных дефектов, препятствующих «легкому» движению межфазных границ. Обратное превращение в этом случае происходит не путем постепенного уменьшения размеров кристаллов мартенсита при движении их границ вплоть до исчезновения, а напротив, путем зарождения кристаллов аустенита и их роста внутри мартенситной матрицы. Этот процесс сопровождается увеличением числа ориентировок

высокотемпературной фазы в отличие от полного восстановления исходной ориентировки при термоупругом превращении. МП такого типа, которые типичны для сталей и сплавов железа, называются нетермоупругими [4, 5, 20, 21].

При традиционном подходе рассмотрение МП как фазовых переходов I рода в однокомпонентной системе имеет три аспекта: термодинамический, кинетический, кристаллоструктурный. Термодинамический анализ основан на изучении температурной зависимости свободной энергии  $F$  исходной и мартенситной фаз (пересекающиеся кривые на рисунке 1.1а).

Для реализации МП необходимо, чтобы выполнялось следующее условие:  $\Delta F = \Delta F_{\text{хим}} - F_{\text{упр}} - F_{\text{пов}} > 0$ , где  $\Delta F$  – разность свободных энергий в точке прямого

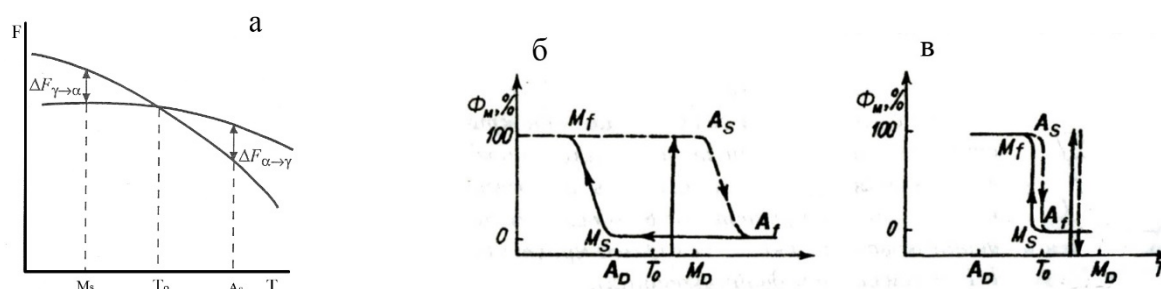


Рисунок 1.1– Схема зависимости свободной энергии фаз (а) аустенита ( $\gamma$ ) и мартенсита ( $\alpha$ ) от температуры.  $T_0$ - температура равновесия фаз;  $M_s$ ,  $A_s$ , температуры начала прямого и обратного превращений,  $\Delta F_{\gamma \rightarrow \alpha}$  – движущие силы прямого МП,  $\Delta F_{\alpha \rightarrow \gamma}$  – движущие силы обратного МП и фазовые диаграммы (б, в) для материалов с мартенситными превращениями: б- широкий гистерезис; в- узкий гистерезис.  $\Phi_M$ -объемная доля мартенсита [19].

перехода  $M_s$ ,  $\Delta F_{\text{хим}}$  - химическая свободная энергия фазы;  $F_{\text{упр}}$ ,  $F_{\text{пов}}$ - упругая и поверхностная энергии, соответственно. Если поверхностная энергия системы при обратном или прямом МП мала и ей можно пренебречь, а  $\Delta F_{\text{хим}} \geq F_{\text{упр}}$ , то такое превращение будет термоупругим [2, 6, 7, 12, 15–24].

На атомномикроскопическом уровне МП осуществляется вследствие развития неустойчивости кристаллической решетки исходной фазы, что завершается смещениями атомов в новые положения равновесия и понижением свободной энергии всей системы. Физические причины потери устойчивости для различных материалов могут быть разными. За это, например, могут быть ответственны энергия ферро- или антиферромагнитного упорядочения (в сплавах на основе Fe, Ni, Mn), особенности в электронном спектре (в соединениях A15, C15), различия колебательной энтропии высокотемпературной и низкотемпературной фаз (в металлах щелочной группы) [20].

Закономерности перестройки при бездиффузионном МП вытекают из строгих кристаллогеометрических соотношений между атомно-кристаллическими решетками

аустенитной и мартенситной фаз. Однако, данных по взаимной кристаллографической ориентации аустенитной и мартенситной фаз для полного описания перестройки при МП недостаточно. Для установления структурного механизма МП необходимы также сведения о межфазной границе (или габитусной плоскости) кристаллов мартенсита и аустенита, соотношении удельных атомных объемов фаз  $\Delta V/V=(V_M-V_A)/V_A$  (где  $V_M$ - объем решетки мартенсита,  $V_A$ -объем решетки аустенита), направлении и величине макроскопического (однородного) сдвига, и характере и величине неоднородных (перетасовочных) смещений атомов, обеспечивающих мартенситную перестройку кристаллической решетки.

Как уже отмечалось, были обнаружены различные кинетики МП. Наряду с обычным атермическим АМП в стали были выделены новые типы МП: изотермическое ИМП, развивающимся при постоянной температуре аустенита и достаточно низких температурах [25–27]; ТМП, обусловленное существованием термоупругих кристаллов мартенсита и термоупругого равновесия [2]. Их экспериментальное обнаружение состоялось сначала в сплавах железа и меди (ИМП - в сплавах Fe-Ni-Mn [10], ТМП - в Cu-Al-Ni [2]). Итак, все МП по кинетике возникновения мартенситной фазы (в зависимости от температуры и времени) можно подразделить на два типа: атермические и изотермические. Был обнаружен ряд сплавов, в которых наблюдаются обе кинетики МП.

Протекающее по атермической кинетике МП не зависит от скорости охлаждения в широком диапазоне ее изменения. Как правило, его нельзя задержать даже очень быстрым охлаждением. При понижении температуры происходит увеличение количества мартенситной фазы, а при постоянной температуре превращение быстро исчерпывается. АМП имеет четко определяемые критические температуры начала и конца прямого ( $M_s$ ,  $M_f$ ) и обратного ( $A_s$ ,  $A_f$ ) переходов и характеризуется некоторым температурным гистерезисом  $\Delta T$ . Величина температурного интервала петли гистерезиса  $\Delta T$  при нетермоупругом НМП может составлять до нескольких сотен градусов, например, в сталях и сплавах на основе железа, тогда как при атермическом ТМП он гораздо меньше: до нескольких десятков и единиц градусов, например, в сплавах на основе цветных и благородных металлов (рисунок 1.2) [11, 16].

Наблюдаемый между прямым и обратным МП широкий температурный гистерезис, как следствие «первородности» фазового перехода и наличия скачка удельного объема МП, весьма для него характерен. Величина гистерезиса зависит от того, насколько отличаются друг от друга исходная и мартенситная фазы данного вещества, насколько велика собственная деформация превращения  $\epsilon_0$ .

Если различия эти малы и превращение происходит почти как фазовый переход II-го рода (сплавы цветных металлов, соединения  $V_3Si$ ,  $Nb_3Sn$  и др.), то гистерезис мал [20].

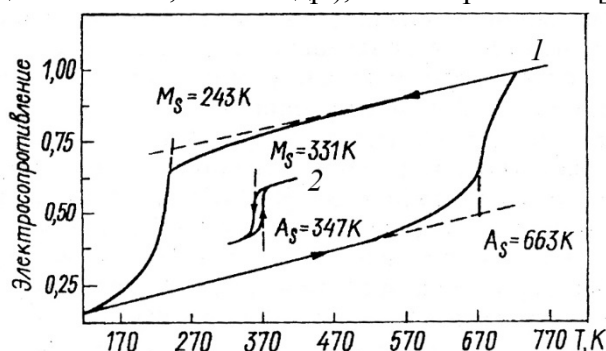


Рисунок 1.2— Температурный гистерезис электросопротивления при АМП в сплаве Fe-30 ат. % Ni и ТМП в сплаве Au-47.5 ат. % Cd (2) [16].

В сплавах, испытывающих АМП с большими  $\Delta V/V$  и  $\Delta T$ , мартенситные кристаллы быстро достигают своих конечных размеров при охлаждении ниже  $M_s$  и дальнейшее превращение аустенита, которое часто растягивается на значительный интервал температур, происходит путем образования и роста новых кристаллов мартенсита. В сталях МП часто не доходит до конца и тогда может частично сохраняться так называемый остаточный аустенит [3, 4, 25].

В сталях при прямом МП с большим  $\Delta V/V$  (2-5%) образуются высокодефектные кристаллы мартенсита (с высокой плотностью дислокаций, нанодвойников и дефектов упаковки). Оказалось, что в результате обратного МП ревертированная аустенитная фаза может в значительной степени наследовать высокую плотность дефектов и ее исходное состояние (имевшееся до превращения) не полностью восстанавливается. Это явление в сталях известно, как фазовый наклеп [5, 20, 25]. В этом случае образование аустенита происходит при значительном перегреве выше температуры фазового равновесия,  $T_0$ , и не столько путем обратного перемещения межфазных границ кристаллов аустенита в сторону мартенситной фазы, а в основном посредством возникновения в мартенсите, как правило на межкристаллитных границах и субграницах, кристаллов аустенитной фазы и их последующего часто диффузионно-контролируемого роста при нагреве [25]. Оба структурных механизма (мартенситный и диффузионный) обратного превращения могут осуществляться одновременно и конкурентно. Такой процесс, например, часто наблюдается при обратном превращении в сталях и титановых сплавах при повышенных температурах [18, 25].

Сплавы с изотермической кинетикой МП часто можно переохладить в аустенитном состоянии до температур, меньших обычно реализуемой  $M_s$ . Последующая выдержка при определенной температуре или ее повышение инициирует или продолжает ИМП. Такой тип кинетики сначала был обнаружен в сплавах на основе железа. Однако позже изотермическое ИМП было найдено и в сплавах цветных металлов (например, в сплавах Cu-Sn, легированных



Ga) [11, 26, 27]. ИМП при постоянной температуре может протекать во времени от нескольких минут до десятков и сотен часов, начинаясь, как правило, по истечении инкубационного периода.

Образующиеся при ИМП кристаллы мартенсита в целом имеют подобную атермическому мартенситу субструктуру и морфологию, хотя и более дисперсную и несовершенную. Все основные признаки МП для них сохраняются. Нагрев в интервал температур ( $A_s - A_f$ ) вызывает обратное ИМП и ревертированным аустенитом наследуются дефекты структуры, прежде всего, отчетливо наблюдаемые электронномикроскопически дислокации и отдельные двойники. Более подробные сведения об изотермической кинетике, ее особенностях и механизмах ИМП в различных материалах изложены, в частности, в работах [23-27].

ТМП, сопровождаемые заметными и разнообразными эффектами памяти формы (ЭПФ), обнаружены в сплавах различных систем. Но из этого многообразия выделяются интерметаллические соединения типа Гейслера на основе  $Ni_2MnGa$  ( $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  в ат. %) благодаря большому количеству фазовых превращений как при охлаждении и нагреве, так и под нагрузкой, а также уникальной возможности их протекания под воздействием магнитного поля. Индуцирующее влияние магнитного поля обусловлено тем, что аустенит данных сплавов является ферромагнитным.

## 1.2 Явление термоупругого равновесия при мартенситных превращениях

Данное явление вследствие особой важности рассмотрим более подробно. В 1948 году Г.В. Курдюмов предсказал, а уже в следующем году совместно с Л.Г. Хандросом экспериментально наблюдал явление термоупругого равновесия при фазовых ТМП [2]. Так, в монокристаллах сплавов Cu-Al-Ni было обнаружено образование псевдоупругих кристаллов мартенсита, границы которых в интервале температур превращения при изменении температуры и (или) поля напряжений перемещаются в сторону мартенситной или исходной фазы с одновременным изменением геометрической формы соответствующих объемов твердого тела. В 1980 году этот эффект был признан открытием, а само явление получило название «эффект Курдюмова». Как и любое фазовое превращение, при изменении внешних условий ТМП может происходить как в прямом, так и в обратном направлении. Эта термодинамическая обратимость превращения может быть нарушена в том случае, если мартенситная (или аустенитная) фаза является метастабильной по отношению к другим фазовым превращениям или конкурирующим механизмам, как это наблюдается, например, в сплавах железо-углерод: при не слишком больших скоростях нагрева обратное превращение мартенсита происходит медленнее его феррито-карбидного диффузионного распада в соответствии с диаграммой фазовых равновесий. Если различие фаз велико, то как в большинстве сплавов на основе железа при низких температурах или под давлением в металлах Fe, Ti, Zr, щелочных галогенидах

$A^I B^{IV}$ , соединениях  $A^{II} B^{VI}$ ,  $A^{III} B^V$  и др., гистерезис НМП велик и составляет сотни градусов (единицы ГПа для превращений под давлением) [15, 19].

Величина собственной деформации  $\varepsilon_0$ , наряду с гистерезисом, определяет и многие другие особенности МП. Когда различие решеток фаз велико и не может быть аккомодировано упругим образом, превращение сопровождается пластической деформацией, значительной диссипацией энергии и возникновением структурных дефектов, ограничивающих подвижность межфазных границ. Это затрудняет перестройку структуры. Обратное превращение в таком случае происходит со значительным гистерезисом и не столько путем постепенного уменьшения размеров кристаллов мартенсита вплоть до их исчезновения, сколько путем зарождения и роста кристаллов высокотемпературной фазы внутри кристаллов мартенсита. Этот процесс, в отличие от восстановления исходной ориентировки при ТМП, может сопровождаться увеличением числа («размножением») ориентировок высокотемпературной фазы. Для НМП помимо значительного гистерезиса характерны также появление упрочнения после прямого и даже после обратного превращений (фазовый наклеп), а также пластичности, обусловленной НМП при нагрузках выше предела текучести сплава (трип-эффекта).

Вообще говоря, абсолютного различия между ТМП и НМП нет: в той или иной мере все МП являются обратимыми и вопрос скорее заключается в степени обратимости, особенностях структурного механизма МП, в величине и природе гистерезиса между прямым и обратным превращением. В ряде случаев, например, (в сплавах Cu-Sn, Fe-Pt, Fe-Co-Ni-Ti) путем термической обработки можно менять фазовый состав и величину гистерезиса и переводить сплавы из разряда НМП в разряд ТМП или наоборот [19, 20].

Рассмотрев особенности ТМП, Г. В. Курдюмов пришел к заключению о том, что в кинетике ТМП большую роль должна играть упругая энергия, которая возникает и накапливается при появлении и последующем росте мартенситных кристаллов и обусловлена самим механизмом ТМП. Величина упругой энергии и ее накопление в значительной мере зависят от механических свойств сплавов, в которых протекает МП, от исходной аустенитной и мартенситной кристаллической структуры, определяющей характер перестройки, от степени когерентности на границе раздела фаз.

Когерентность - параметр, введенный для характеристики состояния границ между кристаллитами исходной и мартенситной фаз. Различают полную и частичную когерентность. В случае полной когерентности на границе наблюдается сопряженность кристаллических структур (равенство межплоскостных расстояний) исходной или образующейся (мартенситной) фаз. Чаще всего межфазные границы (в отличие от межкристаллитных, например двойниковых) даже в случае ТМП частично когерентны, т.е. сопряженность существует лишь на отдельных участках

границы, и такие участки разделены между собой структурными дефектами (например, дислокациями) [24].

Предсказание и последующее обнаружение ТМП [2, 6, 7] во многом определило различные направления исследований этого вида фазовых превращений и привело к громадному числу работ, посвященных изучению механизма и кинетики МП в различных металлах и сплавах. По сути дела ТМП является основой обнаруженного ЭПФ, ряда других эффектов и особых уникальных физико-механических свойств, обусловленных ТМП (например, одно- или многократно обратимого ЭПФ, реверсивного ЭПФ, эффектов сверхупругости (ЭСУ), ферроупругости, резиноподобного поведения и др.) [19, 20, 22].

В материалах с ЭПФ кристаллы мартенсита и матричная аустенитная фаза находятся в термоупругом равновесии. Атермическое по природе ТМП характеризуется малыми  $\Delta V/V$  и  $\Delta T$ . Наиболее существенными чертами этого особого вида ТМ являются специфические характер и подвижность межфазных границ мартенситных кристаллов, определяемые их высокой кристаллоструктурной сопряженностью (решеточной когерентностью) с исходной фазой, и, как следствие, существенное накопление упругой энергии в процессе прямого ТМП. При термоупругом равновесии между аустенитной и мартенситной фазами выполняется условие баланса между химической движущей силой и возникающей при МП упругой энергией:

$$\Delta F_{\text{хим}} + \Delta F_{\text{упр}} = 0 \quad (1.1)$$

В [30] отмечается, что если химическая движущая сила практически постоянна по всему химически однородному материалу, то распределение запасенной энергии упругих напряжений (упругой энергии) в превращающемся материале существенно неоднородно. Таким образом, при описании ТМП необходимо рассматривать термоупругое равновесие для каждого отдельного мартенситного кристалла. В процессе перемещения межфазной границы возникают силы трения, которые приводят к отклонению от термоупругого равновесия в статических условиях и некоторому гистерезису МП.

Если аккомодация полей упругих напряжений при образовании мартенситных кристаллов сопровождается значительной пластической деформацией, происходящей путем образования и перераспределения вакансий, дислокаций, двойников и их скоплений, то это нарушает баланс химической и упругой энергий в общем изменении энергии (что может быть учтено в (1.1) существенным добавочным неупругим вкладом). Этот механизм релаксации напряжений обуславливает снижение подвижности межфазной границы и препятствует ее легкому обратимому перемещению при повышении температуры. В результате как прямое, так и обратное МП могут перестать быть термоупругими и будут происходить по другому, конкурирующему механизму гетерогенного зарождения и последующего роста кристаллитов аустенита внутри мартенситной фазы. Преждевременное возникновение дислокаций при МП

может быть предотвращено, например, за счет упрочнения исходного аустенита при наличии атомного упорядочения или дисперсионного твердения, обусловленного старением [20]. По мнению авторов работы [24, 30], отсутствие при превращении accommodations посредством развитой пластической деформации является необходимым и достаточным условием для реализации термоупругого механизма МП (или термоупругости).

При ТМП за счет изменения температуры межфазные границы могут легко перемещаться, в том числе фронтальным или боковым ростом, как в сторону исходной фазы при охлаждении, так и мартенситной при нагреве (рисунок 1.3). Прекращение охлаждения приводит к остановке движения границы и, соответственно, роста кристалла. Однако достаточно небольшого,

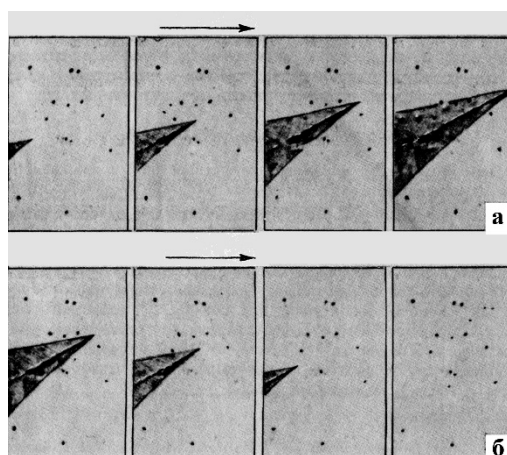


Рисунок 1.3– Рост (а) и уменьшение (б) кристаллов термоупругого мартенсита в монокристалле сплава Cu-Al-Ni[16].

в несколько градусов, изменения температуры для того, чтобы граница вновь начала двигаться. Подвижность межфазных границ кристаллов в целом обусловлена их высокой когерентностью, запасаемой при прямом МП упругой энергией и, как правило, низкими упругими модулями. Также ведут себя термоупругие кристаллы мартенсита под влиянием внешних приложенных напряжений: под нагрузкой кристаллы растут, при ее снятии - уменьшают свои размеры и полностью исчезают. Поэтому данный механизм лежит в основе термически и механически индуцируемых ТМП.

Реально, на атомном уровне и в случае ТМП всегда имеется хотя и высокая, но только частичная межфазная когерентность. Это обусловлено тем, что между кристаллами исходной и мартенситной фаз с различными удельными атомными объемами в сплавах не могут формироваться полностью когерентные границы, так как в этих фазах не существует сопрягающихся на большом протяжении границ плоскостей, для которых межплоскостные расстояния были бы равны. Только в последнем случае можно говорить о полной "идеальной" сопряженности или когерентности решеток на границе раздела двух фаз. Отсутствие идеальной когерентности подтверждается прямыми экспериментами, проведенными методом электронной

микроскопии высокого атомного разрешения, по наблюдениям тонкой структуры межфазных границ термоупругих кристаллов мартенсита, возникших в ряде сплавов цветных металлов, например, в сплавах TiNi [31]. Оказалось, что межфазные границы, как правило, частично когерентны и состоят из протяженных высококогерентных участков, разделенных дислокациями несоответствия. Но и в этом случае такие границы сохраняют высокую подвижность. Как уже отмечалось, межкристаллитные границы определенным (двойниковым) образом ориентированных кристаллов мартенсита имеют такую когерентность и, как следствие, высокую мобильность уже при малых термических или механических активациях.

Изменение структурного состояния исходной аустенитной фазы может привести к существенному уменьшению температурного гистерезиса и появлению "наведенной" термоупругости. Так, в метастабильных ГЦК-сплавах систем Fe-Pt и Fe-Pd при соответствующих химических составах и термообработках в аустенитном состоянии удается реализовать процесс атомного упорядочения с образованием субмикродоменов сверхструктур типа L1<sub>2</sub> и L1<sub>0</sub> [32]. В пересыщенных ГЦК сплавах Fe-Ni-Ti и Fe-Ni-Co-Ti возможен изоморфный  $\gamma/\gamma'$  распад, в результате которого образуются когерентные и однородно распределенные в аустенитной  $\gamma$ -фазе высокодисперсные наночастицы  $\gamma'$ -фазы [33]. В сплавах с атомноупорядоченным аустенитом или с дисперсными частицами при охлаждении за счет эффекта наследования возникает мартенситная  $\alpha'$ -фаза с высокой степенью тетрагональности кристаллической решетки ( $c/a$  достигает значений 1.12÷1.17), как следствие, значительно уменьшаются гистерезис  $\Delta T$  и  $\Delta V/V$  при  $\gamma - \alpha'$  мартенситного превращения. Полагают [11, 20, 33], что повышенная тетрагональность решетки безуглеродистого мартенсита улучшает адаптивные условия для сохранения когерентности между образующейся аустенитной и тонкодвойникованной мартенситной фазами и, тем самым, обеспечивает более высокую подвижность межфазных границ. При увеличении размера выделившихся при старении частиц, когда они теряют когерентность с матрицей, а также при атомном разупорядочении аустенита или мартенсита кристаллическая решетка мартенсита вновь становится ОЦК, а гистерезис теперь уже НМП вновь возрастает, восстанавливаясь до исходного, предшествовавшего старению или упорядочению значения.

Как известно, кристаллы термоупругого мартенсита содержат особые структурные дефекты в виде когерентных нанодвойников и дефектов упаковки, возникающие как в результате неоднородного сдвига, обусловленного самим деформационным механизмом ТМП, так и при упруго-пластической аккомодационной релаксации появляющихся напряжений. Интересно, что они практически полностью обратимо аннигилируют при обратном переходе мартенсита в аустенитную фазу, а наследуемые ревертируемым аустенитом дефекты (дислокации и двойники)

даже обеспечивают эффект "тренировки", повышая кристаллоструктурную, термическую и механическую обратимость ТМП [17, 20, 22-24].

Обратимость ТМП при последующих нагреве или снятии напряжений, под которой следует понимать физическую и кристаллоструктурную обратимость фазового превращения, первоначально происходящего при охлаждении или при приложении внешних напряжений, является одной из важных характеристик, играющих основную роль в ЭПФ. Может происходить как полное восстановление начального (предшествовавшего МП) структурного состояния ревертированной высокотемпературной аустенитной фазы (в случае ТМП), так и, напротив, его неполное восстановление. При этом аустенит заметно отличают микроструктурные особенности, возникшие в результате прямого наследования от мартенсита или в процессе обратного перехода при нагреве (новые зерна, включения второй фазы, дефекты упаковки, двойники, дислокации, поры, вакансии и др.). Следует отметить, что обратное МП в большинстве практически важных сплавов с точки зрения использования необычных функциональных физико-механических свойств, обусловленных ТМП, происходит, как правило, в такой области пониженных температур (ниже  $200 \div 300^\circ\text{C}$ ), при которых диффузионные процессы существенно заторможены. В противном случае, как уже отмечалось, в них могут протекать заметные концентрационные и фазовые изменения, приводящие к явной утрате основных признаков МП и смене кристаллоструктурного механизма фазового перехода от бездиффузионного к диффузионно-контролируемому, например, в сталях или титановых сплавах [8, 18, 20, 25].

Огромное разнообразие превращений, которые по тем или иным признакам могут быть отнесены к мартенситным, делает необходимым их классификацию. Такая классификация может проводиться по разным критериям [1–49]. За основу классификации могут быть взяты:

- термодинамические признаки (термоупругий или нетермоупругий характер) МП;
- род превращения (первого рода, близость к превращениям второго рода);
- кинетические признаки (скорость и кинетика- атермическая и изотермическая);
- обратимость, полнота и величина гистерезиса между прямым и обратным МП;
- химический состав материала (превращения в чистых элементах, в однофазных сплавах на основе железа или на основе цветных металлов, в соединениях разного типа– интерметаллических, ионных, ковалентных, органических соединениях);
- условия развития превращения при изменении температуры, давления, магнитного или электрического полей, в статических и динамических внешних полях;
- структурно-кристаллографические и морфометрические характеристики превращения;
- структурно-размерные характеристики материалов (превращения в монокристаллах, поликристаллах, в пленках, в объемных или микро- и нанокристаллических объектах).

### 1.3 Предмартенситные явления

Еще в ранних работах [34-48] были сделаны первые предположения о том, что ОЦК фазы А2 и В2 типа CsCl в металлических системах склонны к уменьшению упругого монокристалльного модуля сдвига  $C'$  по системе (110)  $[1\bar{1}0]$  при понижении температуры и этим обусловлено мартенситное сдвиговое превращение в структуру, имеющую более плотную упаковку и обычно более низкую симметрию. Аномальное упругое поведение характеризуется следующими свойствами упругих констант  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , и прежде всего модулей сдвига  $C'=(C_{11}-C_{12})/2$  и  $C_{44}$ :

- их температурные коэффициенты становятся положительными уже при приближении к температуре  $T_0$  равновесия фаз, перед прямым МП;
- их величина уменьшается при изменении состава, вызывающем увеличение  $T_0$ ;
- при температуре  $M_s$  величина модуля сдвига может быть необычайно низка;
- соответственно по разному меняется фактор упругой анизотропии  $A=C_{44}/C'$  в зависимости от изменения величин модулей  $C_{44}$  и  $C'$ ;
- в некоторых сплавах переходных металлов смягчение решетки аустенита сопровождается магнитным превращением (эффект инварности).

Иными словами, в определенных условиях кристаллическая решетка слабее сопротивляется сдвигам по  $\{110\}$   $\langle 110 \rangle$ , что в конечном счете делает низко модульный сплав неустойчивым по отношению к ТМП. Низкое абсолютное значение  $C'$  в интервале ТМП обуславливает малую величину свободной энергии и создает выгодные энергетические условия для сравнительно «совершенного» роста, что является основной характеристикой мартенсита сплавов, обладающих ЭПФ, с большой долей восстанавливаемой деформации [37-40].

Внимание к сплавам, способным испытывать ТМП, обусловлено не только их исключительными физическими свойствами в мартенситном состоянии, но и особым характером изменений свойств в предпереходной (предмартенситной или предаустенитной) области. Экспериментально в таких материалах в широкой области температур и химических составов, предшествующей началу ТМП, наряду с уникальным механическим поведением (памятью формы, сверхупругостью, сверхпластичностью, демпфированием) были обнаружены заметные аномалии целого ряда других физических свойств: электронных (удельной теплоемкости, магнитной восприимчивости, электросопротивления, оптических свойств) и решеточных (проявляющихся в снижении модулей упругости при охлаждении, внутреннем трении, поведении дифракционных эффектов: брэгговских отражений и диффузного рассеяния,

твидового контраста на электронно-микроскопических изображениях, упругого и неупругого рассеяния нейтронов и т.д.) [11, 17, 20, 22, 24]. Так, уже в первых работах по исследованию метастабильных сплавов было выявлено, что электросопротивление  $\rho(T)$  испытывает высокообратимое с температурой отклонение от обычной практически линейной температурной зависимости по мере приближения к точке начала МП (см., например, рисунок 1.2). Похожее поведение, но менее заметное, имеет место и для температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  [16, 22].

Предпереходные явления, демонстрируемые атомно-кристаллической решеткой в преддверии МП, были изучены в самых разных металлических материалах. Наиболее информативными для изучения предпереходных состояний являются измерения упругих модулей и внутреннего трения, рассеяние нейтронов, дифракция рентгеновских лучей и электронов, просвечивающая электронная микроскопия, ядерный гамма-резонанс (ЯГР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Очевидно, что наиболее полная картина структурных изменений в предпереходной области и их взаимосвязи с последующим МП может быть получена при комплексном использовании этих методов, взаимно дополняющих друг друга. Так, измерения упругих модулей позволяют определить степень устойчивости кристаллической решетки по отношению к длинноволновым, в пределе однородным, смещениям атомов. Методы неупругого рассеяния нейтронов и диффузного рассеяния электронов и рентгеновских лучей дают возможность изучать динамику (фононные спектры) кристаллической решетки, особенно в области коротковолновых колебаний атомов. Просвечивающая электронная микроскопия и микродифракция электронов, являющиеся методами высокого разрешения, обеспечивают (в отличие от других обсуждаемых дифракционных методов, дающих качественную или количественную информацию, усредненную по объему массивного образца) наблюдения структурных решеточных изменений в микро- и наномасштабе вплоть до прямого разрешения. Резонансные методы, ЯГР и ЯМР, чувствительны к локальному окружению резонансного ядра, изменения которого влияют на форму, ширину и интенсивность резонансных линий, и позволяют судить об особенностях симметрии ближайшего окружения и атомной структуры [20]. Кратко рассмотрим основные экспериментальные результаты, полученные при исследовании предмартенситных явлений.

*1.3.1 Упругие свойства сплавов.* Упругий характер деформации твердых тел определяется сопротивлением сил межатомного взаимодействия их взаимному удалению, сближению или сдвигу. В области упругих деформаций поведение изотропного поликристаллического твердого тела характеризуется модулями нормальной упругости  $E$ , сдвига  $G$ , объемного сжатия  $K$  и коэффициентом Пуассона  $\mu$ , связанными между собой соотношениями:  $E = 2G(1+\mu) = 3K(1-2\mu)$ .



Поэтому независимыми являются только две характеристики и обычно за них принимают  $E$  и  $G$  в связи с относительной простотой их определения. Как правило, измеряемые эффективные модули упругости зависят от условий измерений: в зависимости от вида внешнего воздействия их разделяют на статические и динамические, как и собственно методы их измерений [45]. Основными и более точными являются динамические методы.

Многочисленные измерения на поликристаллах метастабильных сплавов показывают, что при температурах выше точки начала мартенситного перехода  $M_s$  модули  $E$  и  $G$  имеют, как правило, небольшие значения и с понижением температуры испытывают аномальное уменьшение вплоть до  $M_s$ , а затем некоторый рост (см. рисунок 1.4) [17, 20, 22]. Измерения на поликристаллических образцах позволяют установить лишь общую тенденцию изменения упругих свойств аустенита или мартенсита сплавов в предмартенситном или, соответственно, преаустенитном состоянии. Информацию о конкретных кристаллографических системах в

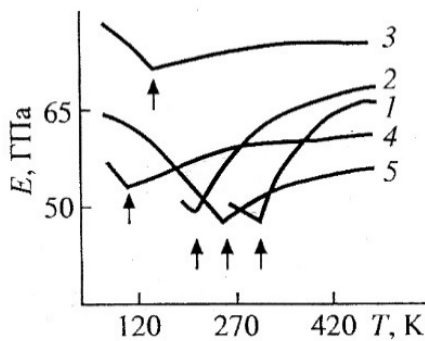


Рисунок 1.4— Зависимость модуля нормальной упругости  $E$  сплавов титана и никелида титана от температуры в предмартенситном состоянии. 1-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>, 2-Ti<sub>49</sub>Ni<sub>51</sub>, 3-Ti-10V-5Al, 4-Ti-15V-19Al, 5-Ti-7Cr-10Al, стрелками указаны  $M_s$  ТМП [22].

кристаллической решетке, по которым уменьшается сопротивление упругим деформациям, как продольным, так и сдвиговым, можно получить при определении модулей упругости на монокристаллах, например, в экспериментах по измерению скорости распространения звуковых волн в кристаллах по заданным направлениям и для различных поляризации [20, 35]. Модули сдвига кубического кристалла  $C_{44}$ ,  $C' = \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ ,  $C_s = \frac{1}{3}(C_{44}+2C')$  являются мерой сопротивления решетки упругим сдвиговым деформациям типа  $\{100\}\langle 010\rangle$ ,  $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$  и  $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$ , соответственно. Сопротивление продольным упругим деформациям вдоль  $\langle 100\rangle$ ,  $\langle 110\rangle$  и  $\langle 111\rangle$  описывается модулями  $C_{11}$ ,  $\frac{1}{2}(C_{11}+C_{12}+2C_{44})$ ,  $\frac{1}{3}(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})$ , соответственно. Параметр упругой анизотропии кубических кристаллов  $A = C_{44}/C'$ .

Установлено, что подавляющее большинство метастабильных материалов проявляют в преддверии прямого и обратного МП размягчение модуля сдвига  $C'$  и/или рост упругой анизотропии, или, говоря иначе, "размягчение" решетки преимущественно по одной Зинеровской системе сдвига  $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$  [20]. При этом наибольшее размягчение модуля упругости  $C'$

обнаруживается в металлических материалах, испытывающих ТМП (рисунок 1.5). Аномальное изменение вблизи  $M_S$  могут иметь и другие сдвиговые модули  $C_{44}$ ,  $C_S=1/3(C_{44}+C')$ .

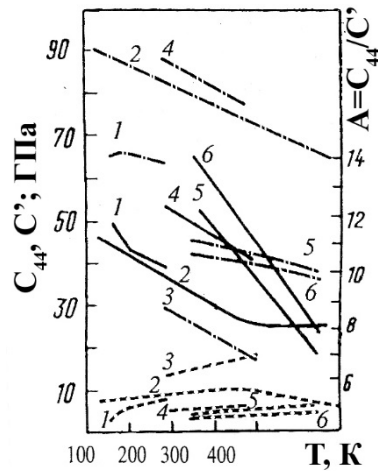


Рисунок 1.5– Температурные зависимости модулей упругости  $C_{44}$  (штрих-пунктирные линии),  $C'$  (штриховые) и параметра упругой анизотропии  $A$  (сплошные) ОЦК-сплавов (1 – AuZnCu, 2 – CuZn, 3 – NiAl, 4 – CuAlZn, 5 – Au-50 ат. %Cd, 6 – Au-47,5 ат. %Cd) [20].

Предпереходное состояние характеризуется наличием аномальных динамических (собственных колебаний решетки) и квазистатических смещений атомов, существенно отличающихся от смещений в системах, не испытывающих МП. Динамические смещения могут иметь аномальную температурную зависимость некоторых характерных частот колебательного спектра кристалла. Квазистатические смещения атомов образуют локальные конфигурации атомов, характеризуемые вначале ближним порядком смещения атомов (БПС), который с ростом пространственной корреляции смещений трансформируется в более совершенные длиннопериодные, как правило, несоизмеримые наноструктурные состояния в рамках средней решетки аустенита (названные промежуточными структурами сдвига –ПСС) [17, 20, 22, 44, 48]. Локализованные в нанодоменах конфигурации атомов со статическими смещениями, возникающими в предпереходном состоянии решетки гомогенно или гетерогенно в области локальной неустойчивости решетки вблизи дефектов, являются реальным физическим аналогом классических докритических зародышей [20, 22, 44, 48].

МП характеризуется деформацией кристаллической решетки, одна из компонент которой представляет собой сдвиговые (однородные или перетасовочные) смещения плотноупакованных плоскостей или рядов атомов. Как следует из анализа диффузного рассеяния, эти смещения и являются главными на предпереходной стадии. Преимущество таких смещений по сравнению с дилатационными следует из энергетических соображений, поскольку они приводят к минимальной

упругой энергии упругих искажений остальной матрицы, которая компенсируется за счет химической энергии. Внутрифазовые превращения [36] родственны фазовым переходам типа смещения [49].

В сплавах с МП существует разная степень "размягчения" фононных частот. В ряде щелочных металлов [38] и сплавов [50] оно отсутствует, но параметр упругой анизотропии велик и растет при приближении к точке  $M_s$ . Энергия дефекта упаковки в сплавах на основе железа и кобальта мала и имеет тенденцию к уменьшению при приближении к  $M_s$ . Предпереходное состояние таких сплавов характеризуется большой концентрацией хаотически расположенных дефектов упаковки (д. у.) [50]. Во многих случаях наблюдалось некоторое смягчение и модуля нормальной упругости  $C_{11}$ , ответственного за сопротивление решетки Бейновской продольной деформации  $\{100\}\langle 100\rangle$  [20]. Необычный вид глобальной предмартенситной неустойчивости, характеризующийся одновременным изотропным размягчением всех модулей, как продольных, так и сдвиговых, был обнаружен на монокристаллах сплавов систем Ti-Ni, TiNi-TiFe и TiNiFeCu (рисунок 1.6, 1.7) [17, 20, 22, 24, 51–54].

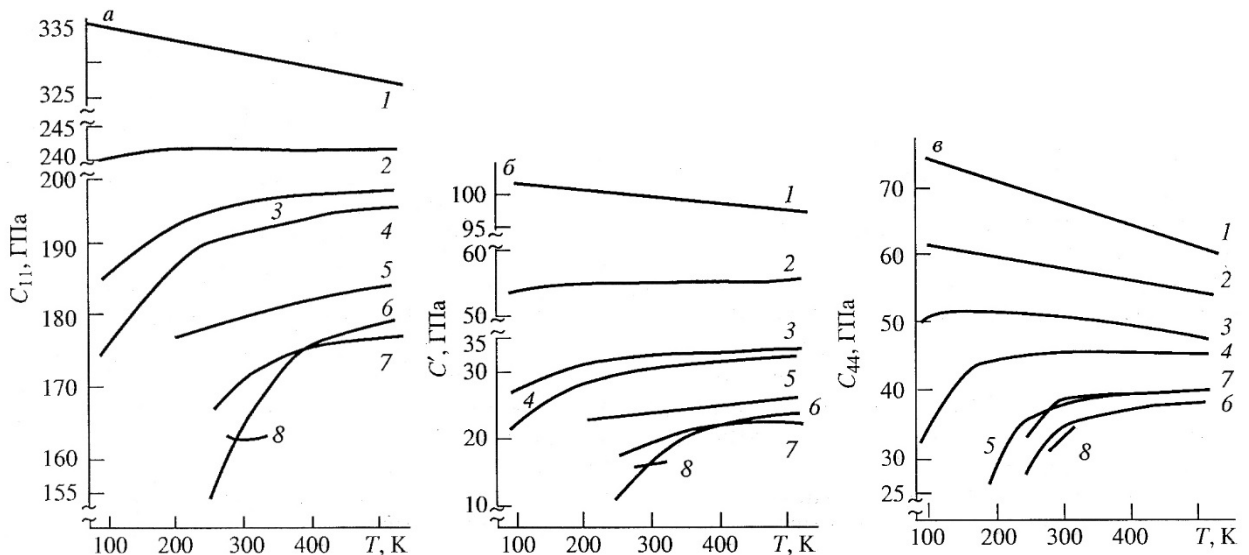


Рисунок 1.6– Зависимости модулей упругости  $C_{11}$  (а),  $C'$  (б),  $C_{44}$  (в) монокристаллов от температуры. 1-Ti<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>, 2-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Fe<sub>25</sub>, 3- Ti<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Fe<sub>15</sub>, 4- Ti<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Fe<sub>10</sub>, 5-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>45</sub>Fe<sub>5</sub>, 6-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>2</sub>, 7-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>38</sub>Cu<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>, 8-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> [20].

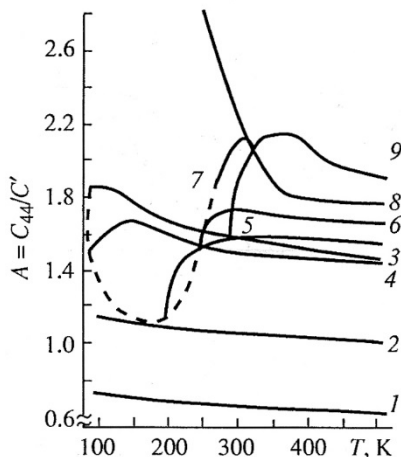


Рисунок 1.7– Зависимости параметра упругой анизотропии  $A = C_{44}/C'$  монокристаллов от температуры. 1-Ti<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>, 2-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Fe<sub>25</sub>, 3- Ti<sub>50</sub>Ni<sub>35</sub>Fe<sub>15</sub>, 4- Ti<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Fe<sub>10</sub>, 5-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>45</sub>Fe<sub>5</sub>, 6-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>2</sub>, 7-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>38</sub>Cu<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>, 8-Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>, 9-Ti<sub>49</sub>Ni<sub>51</sub> [20].

1.3.2 *Просвечивающая электронная микроскопия.* В электронно-микроскопических и электронно-дифракционных экспериментах в том числе *in situ* в преддверии МП, наблюдаются такие изменения структуры как появление твидового контраста и диффузного рассеяния. Их типичные картины представлены для сплавов In-Tl на рисунках 1.8, 1.9 [20].

На электронно-микроскопических изображениях сплавов в мартенситном состоянии видны двойниковые пластины мартенситных кристаллов с габитусом типа  $(101)_T$  (рисунок 1.8), а для сплавов в аустенитном состоянии характерен дифракционный контраст типа ряби и «твида». На электронограммах в обоих случаях наблюдались брэгговские рефлексы и очень интенсивные эффекты диффузного рассеяния как в предмартенситном, так и в предаустенитном состояниях, соответственно.

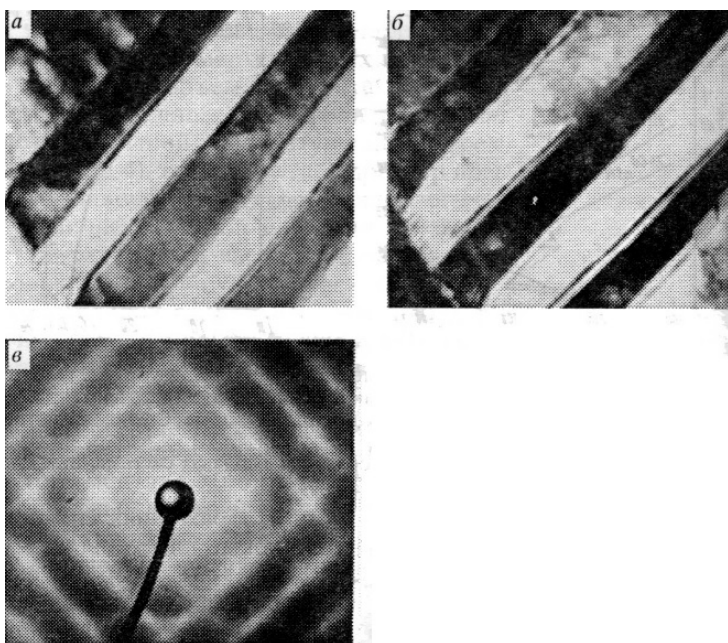


Рисунок 1.8– Типичные светло- (а) и темнопольные (б) изображения микроструктуры тетрагонального ГЦТ-мартенсита сплава  $In_{82}Tl_{18}$ , (в)- электронограмма  $(100)^*_T$  [20].

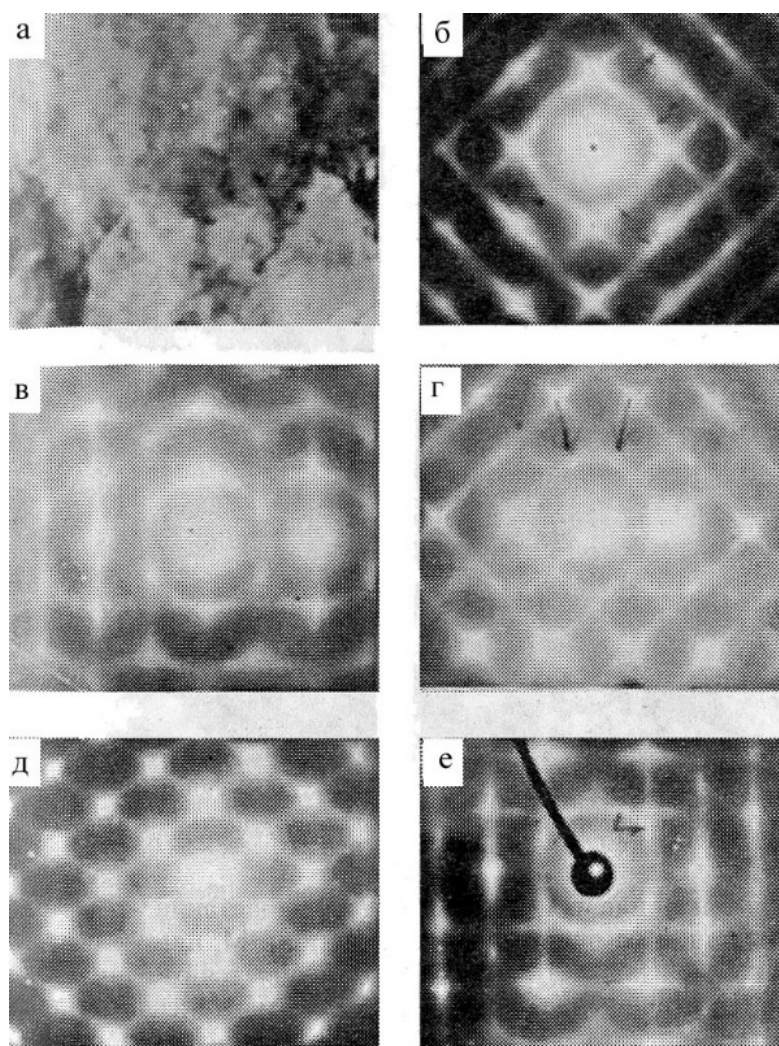


Рисунок 1.9– Твидовый контраст- (а) и микроэлектронограммы (плоскости обратной решетки б- (100), в-(211), г-(310), д- (110), е-(411)) ГЦК-аустенита  $In_{75}Ti_{25}$  [20].

Протяженное диффузное рассеяние в слоях между рефлексами обусловлено коротковолновой частью спектра колебаний (смещений) атомов. Диффузное рассеяние вблизи брэгговских рефлексов определяется длинноволновой частью спектра как поперечных, так и продольных атомных смещений. Последнее согласуется с поведением упругих модулей и амплитуд среднеквадратичных смещений атомов в метастабильных сплавах. С ними связаны и особенности поведения электронно-микроскопического контраста, указывая на их общую природу. В метастабильных сплавах наблюдается характерный и закономерно прогрессирующий и погасающий дифракционный контраст типа твида (см. рисунок 1.9). На темнопольных изображениях, полученных в тяжах по  $\langle 110 \rangle^*$  и  $\langle 112 \rangle^*$  и особенно в сателлитах, "светятся" локальные области, размер которых вблизи  $M_s$  может достигать 10-30 нм. По сравнению с твидовым контрастом на светлопольных изображениях они сгруппированы менее правильно. Наиболее интенсивные диффузные тяжи в ОЦК-кристаллах располагаются вдоль  $\langle 110 \rangle^*$  и  $\langle 112 \rangle^*$ , в ГЦК-вдоль  $\langle 110 \rangle^*$  и  $\langle 111 \rangle^*$  (рисунок 1.9). Особенностью рассеяния при увеличении угла дифракции является то, что по сравнению с брэгговскими рефлексами оно остается достаточно интенсивным. Такое рассеяние имеет место уже при температурах на 100-150° выше

$M_s$ . При уменьшении температуры или концентрации элементов–стабилизаторов аустенитной фазы по мере приближения к  $M_s$  интенсивность тяжей по  $\langle 110 \rangle^*$  и  $\langle 112 \rangle^*$  начинает нарастать и, кроме того, во многих сплавах с ТМП на них усиливаются экстремальные – рефлексы (или сателлиты) в положениях, близких  $\pm 1/3 \langle 110 \rangle^*$  и  $\pm 1/3 \langle 112 \rangle^*$ . В ряде таких сплавов появляются, кроме того, эффекты типа  $\approx 1/2 \langle 110 \rangle^*$  и  $\approx 1/2 \langle 112 \rangle^*$ . В других, напротив, обнаружены лишь сателлиты типа "1/2" [20, 22].

#### 1.4 Эффекты памяти формы в сплавах и металлических соединениях

В основе ЭПФ и эффекта сверхупругости (ЭСУ) лежит ТМП, как уже сообщалось, открытое Г.В. Курдюмовым и его учениками в сплавах Cu-Al-Ni и Cu-Sn [2]. ЭПФ (восстановление первоначальной формы образца после неупругой деформации и последующего нагрева) был экспериментально обнаружен Л. Чангом и Т. Ридом в 1951 г. в сплаве Au-Cd [16].

Нагрев провоцирует обратную реакцию «мартенсит→аустенит», при которой естественно восстанавливаются не только исходные кристаллические структуры, но и аннигилируют соответствующие микро- и макродеформации. Такое явление возврата неупругой деформации называют ЭПФ. Это новое качество, стремление при определенных обстоятельствах вернуть наведенную деформацию за счет обратной фазово-двойниковой реакции, как раз и объясняет причину этого феномена [15, 16, 18-20].

Важность и практическая ценность этого открытия стали ясны на рубеже 50-х – 60-х годов прошлого века после обнаружения ЭПФ в сплавах Ti-Ni и Cu-Al. Разработка технологий создания этих материалов и ярко выраженный ЭПФ перенесли проблему использования новых материалов в область практического материаловедения [19, 29]. С тех пор ЭПФ наблюдали на бинарных и многокомпонентных сплавах многих систем: Cu-Zn, Mn-Cu, Fe-Mn-Si, In-Tl, Ni-Al, Fe-Pt и др. [55].

Влияние фазовых и структурных переходов на механические свойства сплавов известно давно и хорошо изучено. С другой стороны механическое нагружение и деформация приводит к появлению новых фаз, температурному сдвигу МП, изменению его кинетики. Выявлены конкретные механизмы упрочнения и пластификации, как связанные с фазовыми переходами так и не связанные с ними [15, 19]. В зависимости от последовательности и совокупности воздействия на сплавы температуры, напряжения, деформации можно выделить три группы эффектов: деформационные  $\varepsilon=f(\sigma, T)$ , силовые  $\sigma=f(\varepsilon, T)$  и температурные  $T=f(\sigma, \varepsilon)$  [17]. Проявления деформации зависят от многих причин, но в первую очередь от поведения кристаллической решетки под влиянием напряжения, давления, температуры. Процессы

неупругой деформации в свою очередь можно подразделить на три механизма: скольжение, двойникование, МП.

Мартенситная неупругость представляет собой третий после упругости и пластичности (дислокационной и двойниковой) основной и уникальный вид деформационного поведения кристаллических материалов [15–19]. В сплавах, способных к ТМП, она является ответственной за наиболее важные особенности механического поведения, значительно отличающие их от обычных металлов и сплавов. В процессе механического нагружения, возникают необычные механические эффекты — ЭПФ, в том числе ЭСУ, пластичность, обусловленная фазовым превращением, трип-эффект, одновременное повышение прочности и пластичности материала. Основные из них следующие [22-24]:

1. Эффект памяти формы - способность сплава частично или полностью возвращать приобретенную ранее в мартенситном состоянии деформацию и соответственно восстанавливать первоначальную форму.

2. Эффект сверхупругости - способность сплава испытывать в процессе нагружения сильную (до 10-15 %) неупругую деформацию, которая возвращается полностью или в значительной степени при снятии нагрузки (рисунок 1.10).

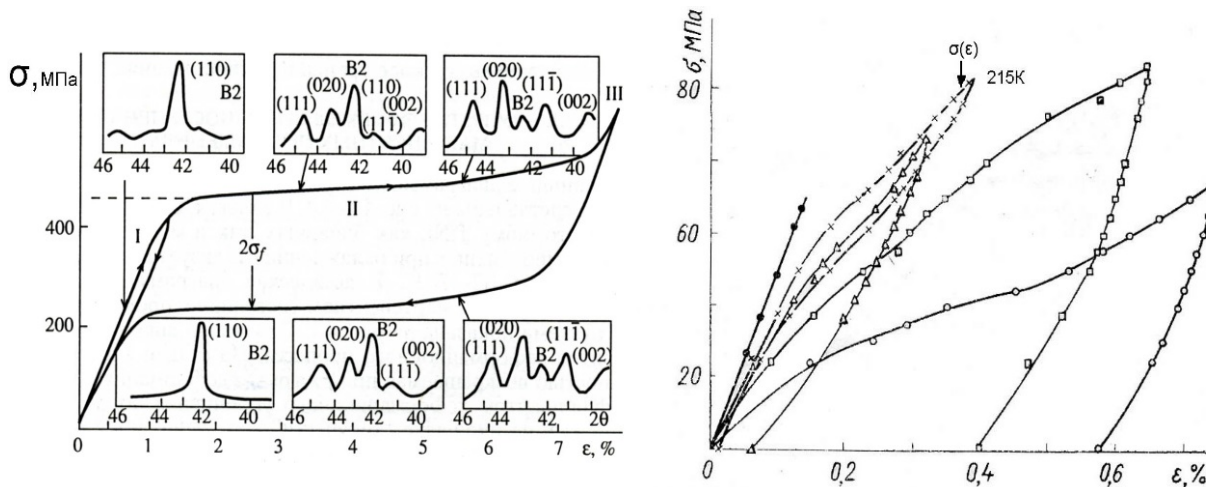


Рисунок 1.10– Диаграмма нагружения сплава  $Ti_{49}Ni_{51}$  при температуре  $M_s$  и фрагменты дифрактограмм. Характерная «флагообразная» особенность кривых, полученных при температурах несколько выше  $M_s$  ( $A_f$ ) наглядно отражает явление псевдоупругости (рисунок слева) [17]. Нагружение и разгрузка сплава  $Ni_{50}MnGa$  при различных температурах (замкнутая петля гистерезиса на кривой  $\sigma(\epsilon)$  при 215K является характерным признаком сверхупругости) [56].

3. Эффекты сверхпластичности (пластичности, наведенной превращением, ПНП или TRIP), заключающиеся в большом возрастании псевдоупругой и пластической деформаций (до 100 %) при нагружении в интервале температур  $M_s$ - $M_d$  (см. рисунок 1.11).

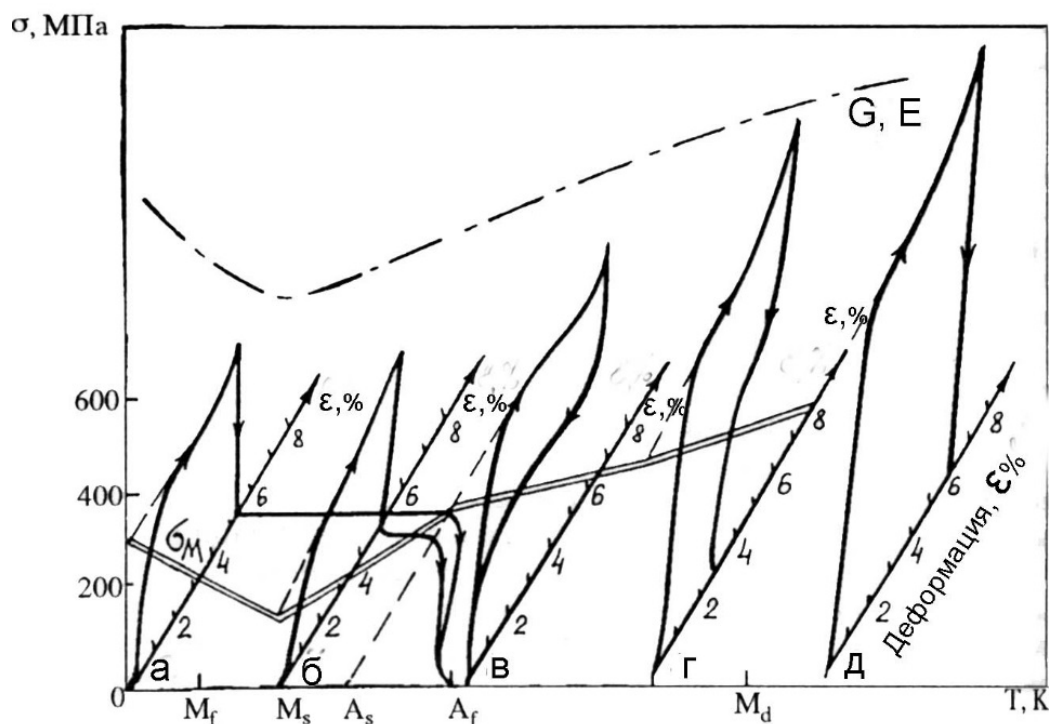


Рисунок 1.11– Характерные диаграммы нагружения- разгрузки никелида титана при различных температурах ниже  $M_s$  (а), вблизи  $M_s$  (б), выше  $A_f$  и ниже  $M_d$  (в,г), выше  $M_d$  (д); модули сдвига G и Юнга E [22].

4. Эффекты обратимой памяти формы (ЭОПФ или ОЭПФ), возникающие в определенных условиях в ненапряженном (без нагрузки), но предварительно структурно или механически подготовленном состоянии, при термоциклировании через температурный интервал прямых и обратных МП  $M_f$ - $M_s$  ( $A_s$ - $A_f$ ).

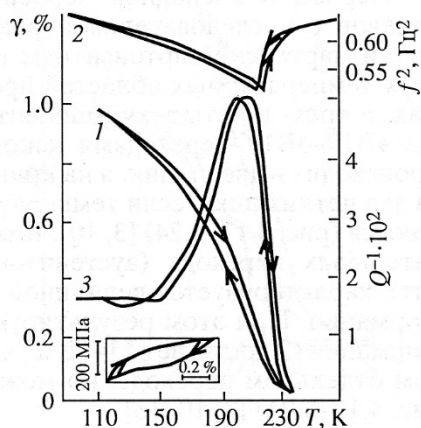


Рисунок 1.12– ЭОПФ (1), квадрат частоты свободных колебаний (2), внутреннее трение (3) и диаграмма  $\sigma$ - $\epsilon$  сплава  $Ti_{50}Ni_{45}Fe_5$  при 203 К [17].

5. Эффекты реверсивной памяти формы, сопровождаемые сменой знака деформации формы, представлены на рисунках 1.13, 1.14.



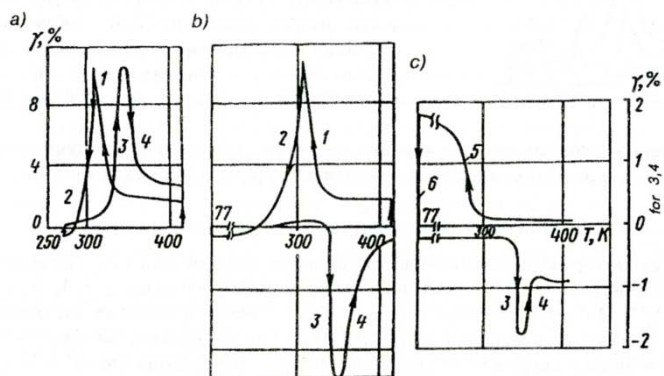


Рисунок 1.13– Эффект реверсивной памяти формы (3, 4) для сплава Ti-50%Ni после охлаждения под напряжением 200 (1) и 80-МПа (2) (a, b) и после охлаждения под напряжением 40 МПа (5) и деформация при 77 К. Кручение (c). [19].

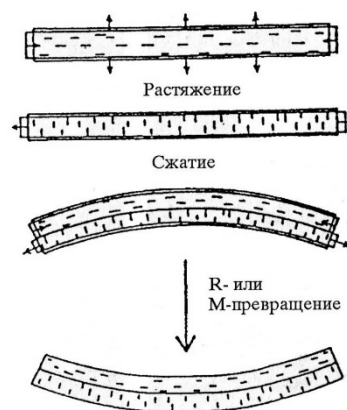


Рисунок 1.14– Схематическое объяснение кругового (реверсивного) эффекта памяти формы [22].

6. Баромеханические эффекты памяти формы и пластичность превращения (см. рисунок 1.15).

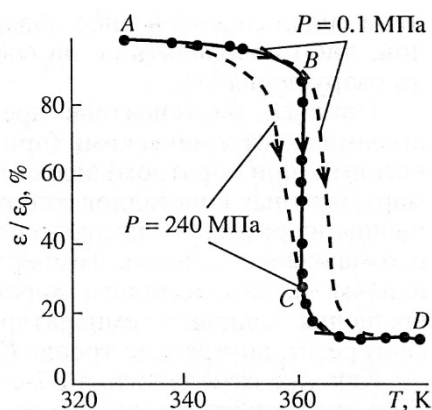


Рисунок 1.15– Зависимость отношения текущей деформации  $\varepsilon$  к предварительно заданной остаточной деформации  $\varepsilon_0$  сплава Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> (диаметр 1мм и длиной 30 мм) от температуры нагрева под гидростатическим давлением  $P=0.1$  или 240 МПа (штриховые линии) и при комбинированном воздействии: нагрев, повышение давления, нагрев (сплошная линия) [19, 22].

7. Высокое внутреннее трение и демпфирование (см. рисунок 1.16, 1.17).

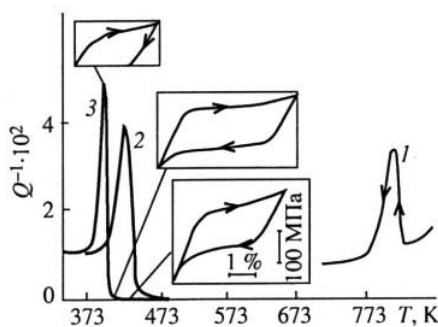


Рисунок 1.16– Зависимость внутреннего трения в сплавах  $Ti_{50}Ni_{50}$  (1),  $Ti_{50}Pd_{25}Ni_{25}$  (2),  $Ti_{50}Ni_{34.7}Pt_{15.3}$  (3) от температуры. На вставках кривые  $\sigma-\epsilon$  [22].

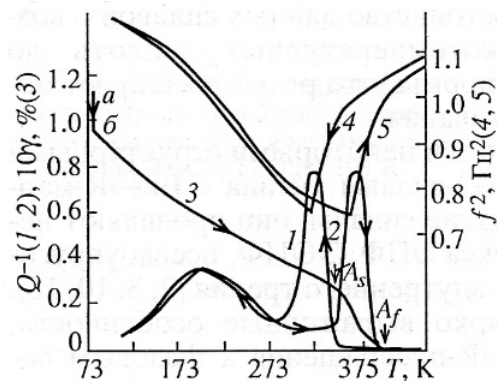


Рисунок 1.17– Зависимость внутреннего трения (1, 2), возврата деформации (а-б, 3) и квадрата частоты свободных колебаний (4,5) сплава  $Ti_{50}Ni_{50}$  от температуры [17].

Вместе с тем, важно подчеркнуть, что в обычном микрокристаллическом состоянии подавляющее большинство сплавов с ЭПФ, кроме бинарного никелида титана, отличается высокой хрупкостью.

Структурный механизм ЭПФ и ЭСУ заключается в реализации ТМП по заданным внешней нагрузкой кристаллографическим вариантам сдвиговой деформации, определяемой фактором Шмида [21] (рисунок 1.17). Последующий нагрев возвращает деформацию и соответственно, форму материала в исходное состояние (см. рисунок 1.17).

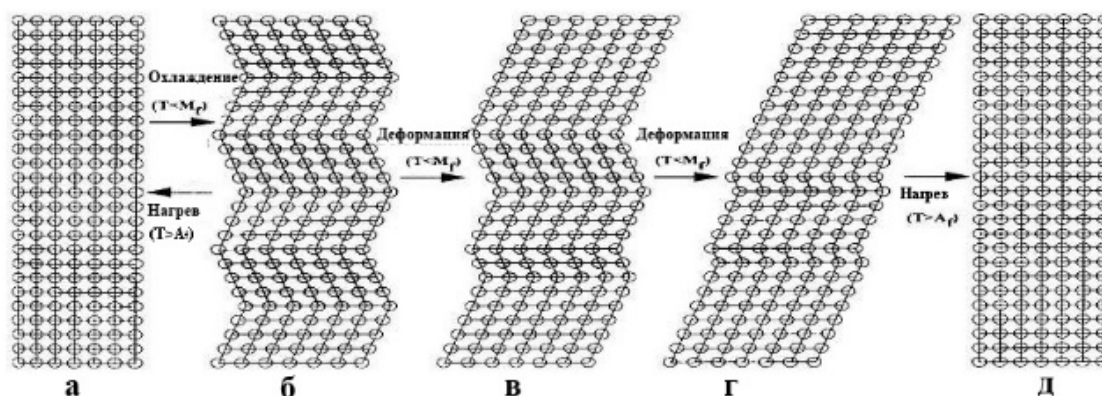


Рисунок 1.17– Одно- и двухсторонний эффект памяти формы.

### 1.5 Термоупругие мартенситные превращения в ферромагнитных материалах

В последние два десятилетия все большее внимание ученых привлекают ферромагнитные материалы с ЭПФ, прежде всего на основе интерметаллического соединения со сверхструктурой  $L_{21}$  фазы Гейслера  $Ni_{50}MnGa$ , и его нестехиометрических сплавов  $Ni_{50+x+y}Mn_{25+x}Ga_{25+y}$  (в ат.%) [28, 56-141]. К их неоспоримым преимуществам при реализации ТМП относится способность к

магнитоуправляемым МЭПФ и МЭСУ не только при температурных и механических воздействиях, но и под влиянием магнитного поля вследствие магнитоупругого взаимодействия [28]. Специфическая особенность последнего заключается в пространственной корреляции ансамблей структурных и ферромагнитных доменов, не только иерархически заполняющих объем ферромагнитных сплавов, но и сильно взаимосвязанных между собой (см. рисунок 1.18, 1.19). Возможность обратимого управления доменной структурой, формой, размерами и реактивными напряжениями таких веществ с помощью температуры, механических напряжений и магнитных полей, безусловно, выделяет их в самостоятельный отдельный класс практически важных функциональных материалов.

Как известно, материалы с ЭПФ используются в различных практических приложениях, но магнитострикционные материалы с гигантскими магнитодеформациями могут быть применены в специфических устройствах (актюаторах и сенсорах – приемниках звука, электромагнитомеханических реле, силовых элементах управления и контроля и многих других). К основным преимуществам магнитоуправляемых материалов относятся:

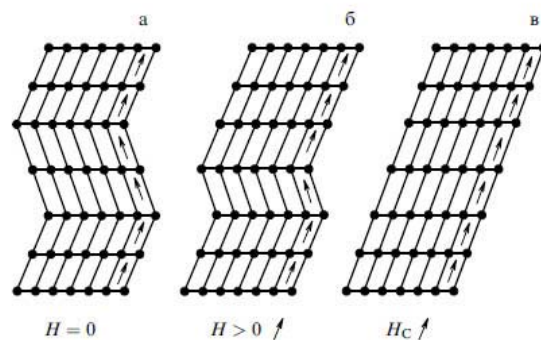


Рисунок 1.18– Перераспределение магнитных вариантов в магнитном поле. Варианты выгодно расположены по отношению к магнитному полю и растут за счет невыгодно расположенных мартенситных вариантов [28].

малые времена отклика, присущие им как материалам с МЭПФ и МЭСУ-большие обратимые деформации в заданных внешних условиях [28]. К недостаткам– пока большое по величине магнитное поле для реализации МЭПФ и МЭСУ, низкая циклостойкость (растрескивание) через интервал ТМП, хрупкость поликристаллических веществ, а в ряде случаев плохо контролируемая даже на монокристаллах пластичность при ТМП, что может не допустить реализации обнаруживаемых на них гигантских обратимых деформаций (до 6–9%). Имеются еще целый ряд специфических уникальных эффектов данных материалов, таких как гигантские магнитокалорический эффект, магниторезистивный эффект, магнитотермическая проводимость [102, 132, 133].

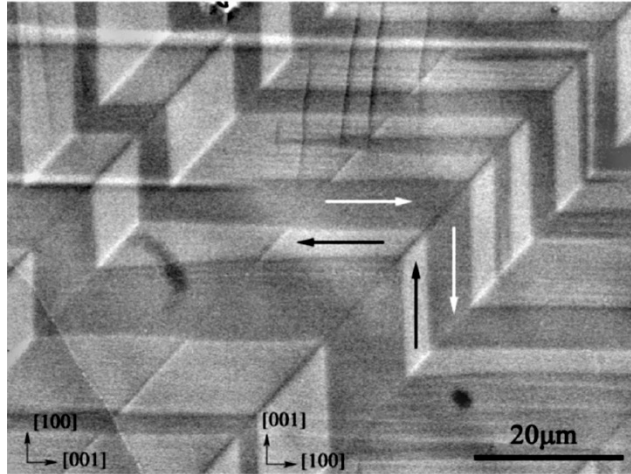


Рисунок 1.19– Структура с двумя вариантами  $180^\circ$  магнитных доменов сопряженных с полосой двойникования (изображение в обратно рассеянных электронах) [95].

*1.5.1 Структура  $L_{21}$ -аустенита сплавов Гейслера на основе  $Ni_{50}MnGa$ .* Как уже отмечалось, был определен структурный тип  $L_{21}$  для сплавов на основе  $Ni_2MnGa$ . Это удалось выполнить, только используя дифракцию нейтронов [57]. Именно данный метод позволил разрешить соответствующие сверхструктурные отражения и определить базис элементарной ячейки  $L_{21}$  фазы Гейслера (рисунок 1.20). Структуру нестехиометрических сплавов данной системы исследовали во многих работах, но в основном методами РФСА и микродифракции электронов в ПЭМ, что, как правило, за редким исключением обеспечивало индикацию только сверхструктуры ближайших соседей В2 вследствие близости атомных факторов рассеяния образующих сплавы химических элементов, но это не противоречило наличию в них сверхструктуры  $L_{21}$  более высокого ранга. В целом же, завершая раздел о химическом атомном упорядочении в сплавах Гейслера  $Ni_2MnGa$ , отметим еще одно обстоятельство. Реальный состав данных сплавов

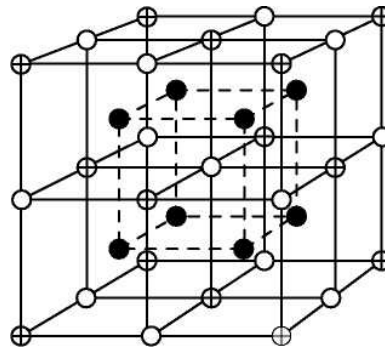


Рисунок 1.20– Структура  $L_{21}$  аустенита ●-Ni, ○-Mn, ⊕-Ga [28, 57]

и их конкретных образцов очень сильно сказывается на параметрах ТМП и физических свойствах материалов, а в значительном количестве работ авторы приводят, как правило, номинальные составы. Это часто исключает возможность сравнения результатов. А с другой стороны, при синтезе данных материалов все чаще используются самые различные технологии (не только традиционная плавка, но и приготовление монокристаллов [59–64], тонких пленок, например, молекулярно-лучевой эпитаксии [71, 77, 83], лент при быстрой закалке из расплава спиннингованием [72, 127], механосинтез [115] и т. п.). И в этих случаях могут возникать как равновесные, так и неравновесные состояния сплавов одного состава.

Формирование  $L2_1$  структуры сплава при затвердевании расплава (температура плавления соединения  $Ni_2MnGa$  близка 1380 К) возможно, в принципе, либо через полностью разупорядоченную фазу  $A2$  ( $A2 \rightarrow L2_1$ ), либо через промежуточную частично упорядоченную фазу  $B2'$  ( $A2 \rightarrow B2' \rightarrow L2_1$ ), в которой атомы  $Ni$  уже образуют каркас решетки, а атомы  $Mn$  и  $Ga$  еще занимают произвольные позиции в  $Ni_2MnGa$ . Однако, по данным нейтронографии и дифференциального термического анализа (ДТА) установлена другая ситуация [58]. По данным ДТА из расплава это соединение сразу же переходит в частично упорядоченную фазу  $B2'$  и с понижением температуры испытывает фазовый переход II-го

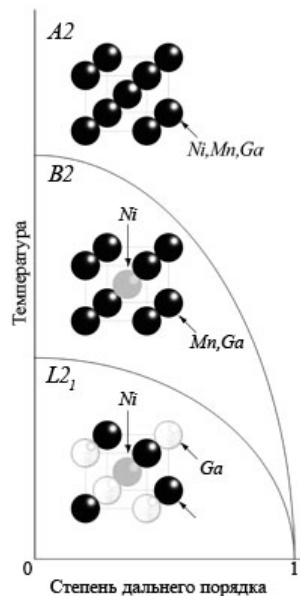


Рисунок 1.21— Схема изменения дальнего атомного порядка в зависимости от соединения  $Ni_2MnGa$  [58].

рода типа «беспорядок – порядок». Однако по данным нейтронографии в ряде изученных сплавов Гейслера наблюдался неполный  $B2$ -порядок, что допускает наличие  $A2$ -беспорядка. Температура перехода  $B2' \rightarrow L2_1$  в  $Ni_2MnGa$  составляет примерно 1070 К. В кубической  $L2_1$ -фазе  $Ni_2MnGa$  остается до  $M_s \sim 200$  К, когда этот сплав Гейслера испытывает фазовый ТМП I-го рода (см. рисунок 1.21). Постоянная кубической решетки  $L2_1$  соединения

$\text{Ni}_2\text{MnGa}$  при комнатной температуре  $a = 5.825 \text{ \AA}$ . При низких температурах параметры тетрагональной решетки  $a = b = 5.920 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.566 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0.94$  [58]. Объемный эффект  $\text{TMPI} \Delta V/V$  является по величине отрицательным [68].

При этом при охлаждении если  $\rho(T)$  испытывает в точке  $M_s$  скачок с увеличением, то  $\chi(T)$ , напротив со снижением величины [28, 69]. Наконец, имеет место и изменение скачком относительного удлинения, величина которого возрастает при приложении магнитного поля (рисунок 1.22).

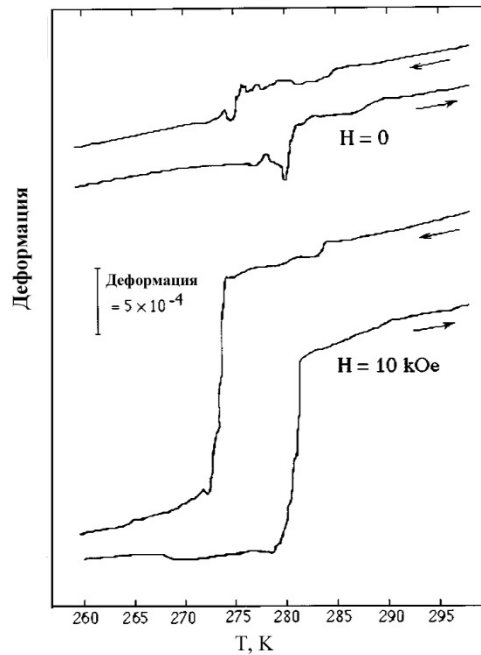


Рисунок 1.22– Кривые «деформация–температура» в отсутствие поля (верх) и в поле  $H=10\text{kOe}$  (низ). Деформация 0.2% по [001] вызвана приложением магнитного поля за счет сверхупругого двойникования в мартенситной фазе [60].

*1.5.2 Структура мартенситных фаз и последовательность ТМП.* Структурным ТМП, наблюдаемым в ферромагнетиках, как в других немагнитных метастабильных аустенитных сплавах, также предшествуют различные предпереходные предмартенситные явления: смягчение модулей упругости, формирование в решетке мягких фононных мод, локализованных по типу  $1/6 \langle 220 \rangle$  и аномальных по амплитуде атомных смещений, визуализируемых по данным нейтронографии, РСФА, наблюдения твида и диффузного рассеяния в ПЭМ и т. п. (см. рисунки 1.23, 1.24) [28, 61-65, 81, 84]. При этом параметр анизотропии  $A=C_{44}/C'$  вблизи ТМП возрастает до 23, что очень много и указывает на сильную упругую анизотропию модулей при размягчении решетки [63].

По некоторым данным [28, 64, 65] в этой области состояний в аустените происходит со своими решёточными и электронными аномалиями свойств предмартенситный переход при 265 К, ниже которого при 200 К состоится уже основное ТМП [28]. Вместе с тем, и этот основной

переход по наблюдаемым дифракционным данным в виде спутанных отражений типа  $1/5\langle 220 \rangle$  и  $1/7\langle 220 \rangle$   $L_{21}$ , 5- и 7- кратным (10M и 14M, соответственно) с основным периодом тетрагональной фазы  $2M$  ( $L_{10}$ ) мартенсита, происходит ступенчато [28, 66, 73, 81]. ТМП  $10M \rightarrow 14M$  может происходить и при сжатии по  $[110]$   $L_{21}$  [68]. Структура промежуточных фаз 10M и 14M определяется длиннопериодными модулированными решётками, которые в описании Жданова можно рассматривать как последовательное распределение дефектов упаковки по типу  $(3-2)_2$  и  $(5-2)_2$ , соответственно [73, 85, 105, 125], обеспечивая двухступенчатый обратимый ЭПФ [104] (рисунок 1.25). Структурная обратимость хорошо видна в экспериментах по дифракции *in situ* (рисунок 1.26).

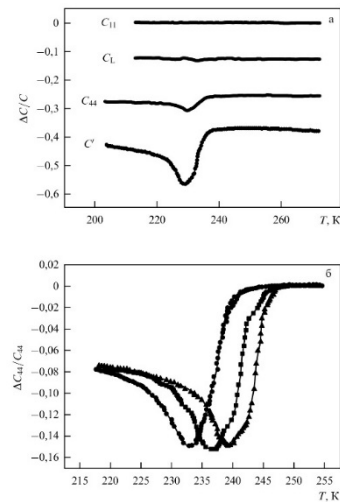


Рисунок 1.23– Температурные зависимости упругих констант  $C_{11}$ ,  $C_L$ ,  $C_{44}$ ,  $C'$  (а) и упругой константы  $C_{44}$  в монокристалле  $Ni_2MnGa$  при одноосной нагрузке (б): O(•), 1(■), (▲) [28]

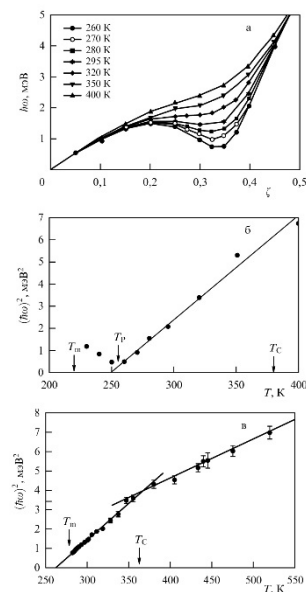


Рисунок 1.24– Температурная зависимость фоновных аномалий монокристалла  $Ni_2MnGa$  в поперечной моде  $TA_2$   $[\xi\xi 0]$  [28, 61].

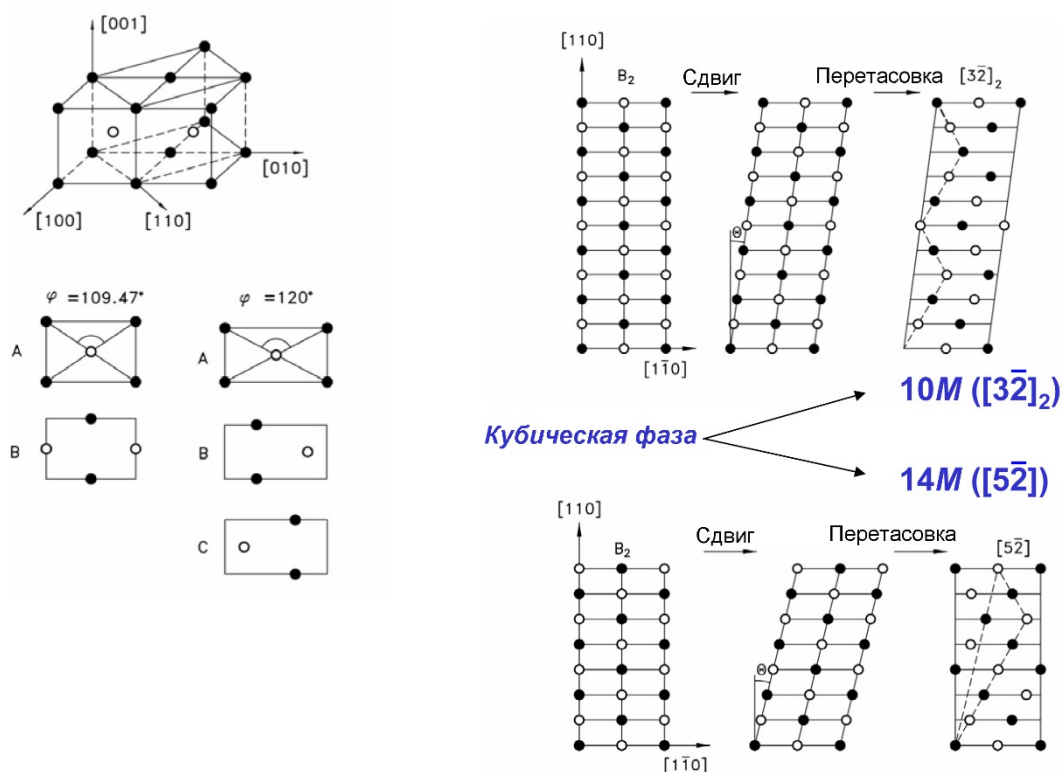


Рисунок 1.25– Схема структурных механизмов мартенситных переходов  $L2_1 \rightarrow 10M$  и  $L2_1 \rightarrow 14M$  посредством сдвига и перетасовки в плоскостях  $L2_1 \{110\}$  вдоль направления  $\langle 1-10 \rangle$ .

Аустенитная и мартенситная структуры сплавов Гейслера, показанные на примере  $Ni_2MnGa$ . Светло-серый: Ni, белый: Mn и черный: Ga. (A) Структура  $L2_1$  показана также в варианте тетрагональной элементарной ячейки [137].

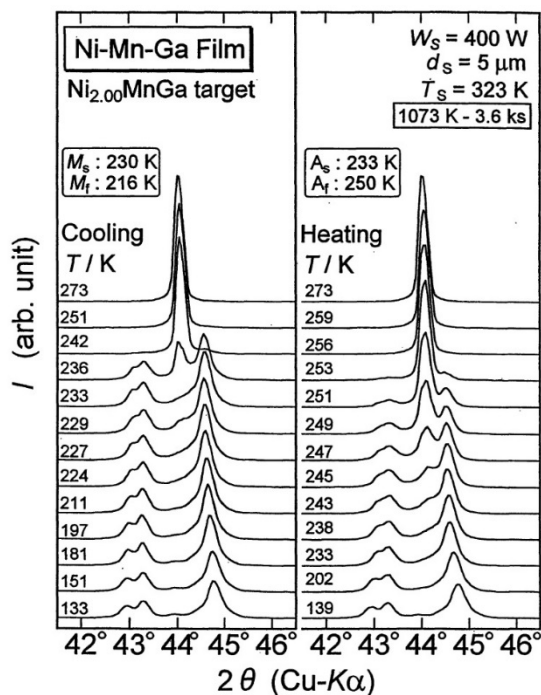


Рисунок 1.26– Изменение дифракционных рентгеновских профилей при in situ охлаждении (слева) и нагреве (справа) [138].



Была сделана попытка построения трехкомпонентной диаграммы фазовых превращений Ni-Mn-Ga [98, 118, 137] и диаграмм фазовых ТМП для различных в том числе квазибинарных сечений [28, 67-69, 80, 88, 94, 96, 97, 102, 106, 107, 110, 126, 128, 132] (рисунках 1.27-1.28).

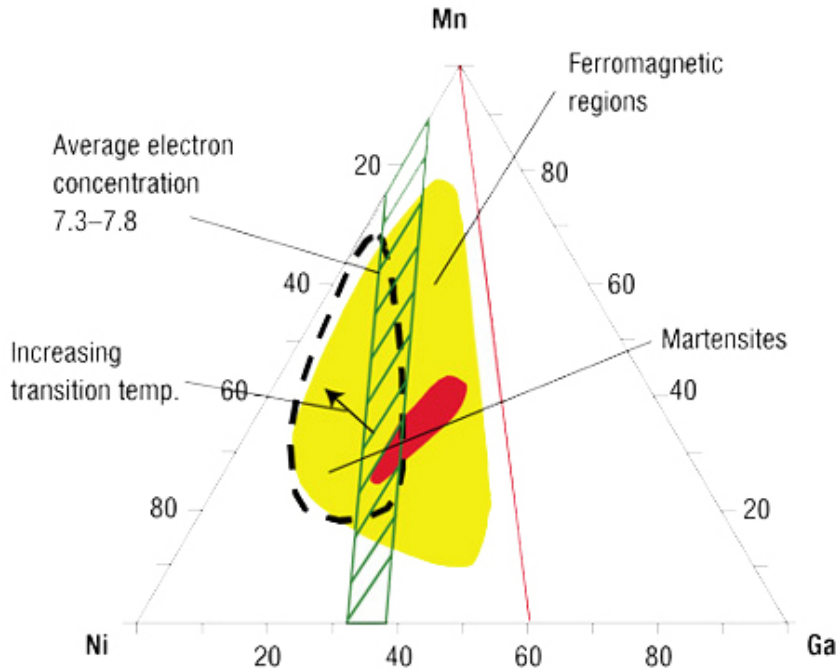


Рисунок 1.27–Тройная фазовая диаграмма ТМП [136].

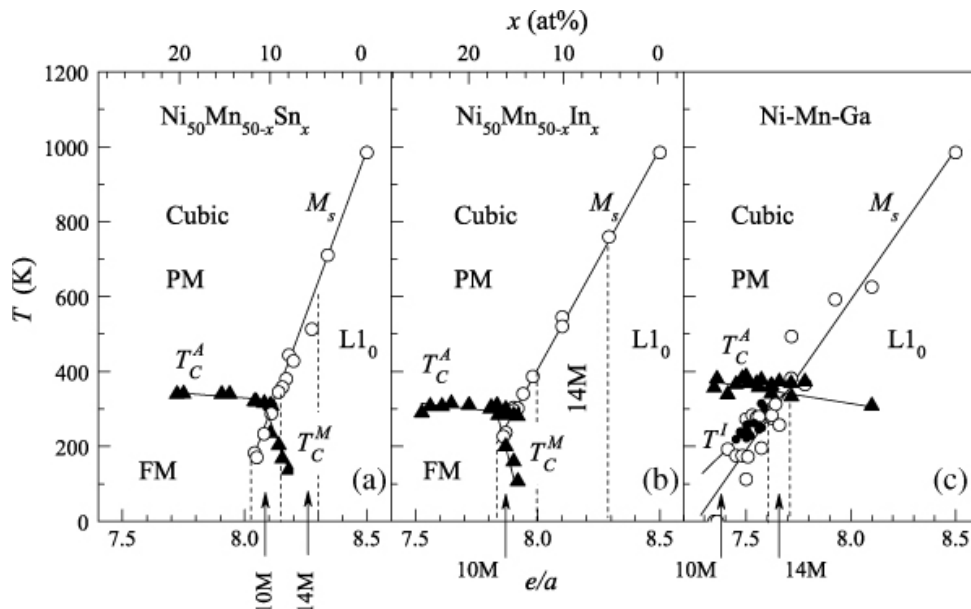


Рисунок 1.28–Квазибинарный разрез фазовых диаграмм ТМП [128].

В работе [108] была выполнена высокотемпературная обработка при 800-980°C, 24 часа, монокристалла  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$  и найдено, что происходящее при этом старение оказывает существенное влияние, измельчая двойники, на ЭСУ, увеличив втрое напряжение

раздвойникования. В [109, 114] в нестехиометрических сплавах, обогащенных Mn, обнаружено появление двух вариантов 10М- и 14М-мартенситов: соизмеримых и несоизмеримых. В [111] в литых гомогенизированных сплавах системы  $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$  ( $0 \leq x \leq 8.75$ ) по данным РСФА наблюдался немодулированный 2М мартенсит и не был обнаружен 14М мартенсит. Однако, после отжига при  $500^\circ\text{C}$  10 часов в сплаве  $Ni_{55}Mn_{20}Ga_{25}$  14М-мартенсит был зафиксирован. В соответствии с концепцией А.Г. Хачатуряна сделан вывод, что появление модулированных 10М- и 14М-фаз обусловлено их адаптивной ролью [119]. Считается также, что гигантская магнитоупругая деформация в сплавах с МЭПФ и МЭСУ обусловлена именно высокой мобильностью двойниковых интерфейсов длиннопериодных мартенситных фаз 10М и 14М [120].

В заключение отметим, что достаточно большое количество работ по сплавам Гейслера было посвящено анализу роли легирующих химических элементов, основных Ni, Mn, Ga и ряда других: Fe [107, 127, 132], Co [108, 112, 113, 117, 123] Cu [101, 116, 122, 129, 130, 131], In [128, 132, 133], Sn [128, 132, 133], Sb [133, 135], W [132].

## 1.6 Постановка задачи

Анализ данных, представленных в литературном обзоре, показывает, что к моменту постановки и выполнения настоящей диссертационной работы были получены и комплексно систематически исследованы различные сплавы с ТМП и ЭПФ, легированные разными химическими элементами. Были продемонстрированы их способность к проявлению ЭПФ, в том числе в магнитоуправляемых сплавах с ферромагнитным аустенитом типа Гейслера, наличие в них предмартенситных явлений, выявлены основные структурные типы мартенситных фаз и их размерно-морфологические характеристики.

Можно констатировать, что обсуждаемые атомноупорядоченные интерметаллические соединения и сплавы на их основе представляют особый отдельный класс интеллектуальных материалов с целым рядом термо-, механо- и магнитоуправляемых ЭПФ, обусловленных ТМП.

Гораздо менее изученными оставались природа и принципы комплексного трех- и поликомпонентного легирования соединения  $Ni_2MnGa$ , влияние и роль отклонения от стехиометрии и возможности заполнения всех трех подрешеток структуры  $L2_1$  Гейслера как фактора, управляющего критическими параметрами ферромагнитного ТМП и ЭПФ в данных сплавах.

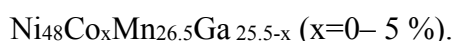
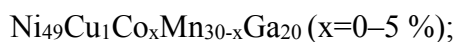
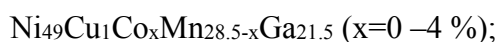
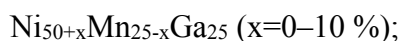
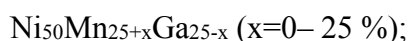
В еще меньшей степени были исследованы возможности использования для данных хрупких литых материалов пластифицирующих методов измельчения зеренной структуры, таких как быстрая закалка из расплава (БЗР), мегапластическая деформация (МПД).

Поэтому в диссертационной работе было поставлено и выполнено комплексное систематическое физическое исследование ряда перспективных трех-, четырёх- и пятикомпонентных сплавов на основе системы  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  и влияния БЗР и МПД в применении к данным материалам.

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Исследуемые материалы

Для исследования после предварительной аттестации был выбран ряд сплавов различного химического состава тройных и четверных систем в (ат. %):



Всего было изучено 35 сплавов, химический состав которых будет приведен в оригинальных главах при их обсуждении. Для исследования, как правило, были отобраны сплавы с погрешностью по составу  $\pm 0.1$  ат. %.

*2.1.1 Получение литых сплавов.* Сплавы синтезировали в отделе прецизионных сплавов и лаборатории ферромагнитных сплавов ИФМ УрО РАН. Выплавляли их из высокочистых компонентов: никеля марки Н-0 (99,99%), марганца марки Мр0 (99,7%), галлия (99,999%), меди марки М0 (99,95), кобальта К0 (99,98%), железа (99,95%). Сплавы были получены путем плавки в вакуумной электродуговой печи с нерасходуемым электродом на медном поддоне в атмосфере особо чистого гелия или аргона под давлением 40 КПа. Для гомогенизации сплавы подвергали трехкратным переплавам с последующим длительным отжигом в вакууме в интервале температур 1073—1173 К. Затем слитки разрезали на электроискровом станке на пластины. Микрорельеф от электроискровой резки устраняли механической шлифовкой на тонкой наждачной бумаге. Наклеп удаляли методом химического травления при использовании образцов для РСФА. Образцы-фольги для работы на ПЭМ получали механической шлифовкой, а затем утоняли методом электролитической полировки. Электролитом служил раствор хлорной (20%) и уксусной кислот (80%) при температуре 300 К. При подготовке образцов для РЭМ их после полировки вышеуказанным методом подвергали травлению в смеси плавиковой (60 ед.) и азотной (230 ед.) кислот или в смеси соляной (45 ед.), азотной (10 ед.), и ортофосфорной (15 ед.)

кислот с таблеткой перекиси водорода. Такое травление позволяет выявить тонкую мартенситную структуру.

*2.1.2 Получение сплавов методом быстрой закалки из расплава.* Быстрозакаленные из расплава сплавы (БЗР)  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  изготавливались методом спиннингования струи расплава на быстровращающийся медный барабан (при скорости охлаждения  $10^5$  К/с) в атмосфере гелия (рисунок 2.1). Полученные ленты имели ширину 1.5 мм и толщину 30 мкм, были однородны по толщине и ширине и имели ровные края; их свободная и контактная поверхности были гладкими, а длина достигала нескольких сантиметров.

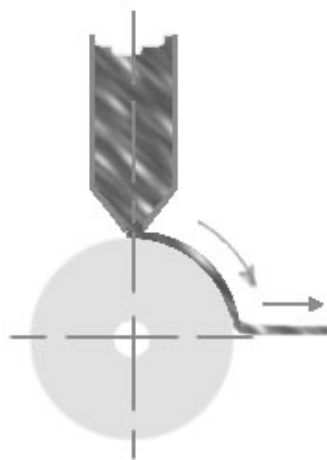


Рисунок 2.1– Схематическое изображение быстрой закалки методом спиннингования струи расплава.

*2.1.3 Обработка сплавов методом кручения под высоким давлением.* Образцы для интенсивной пластической деформации (ИПД) изготавливали в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной (0.5 мм). Кручение под высоким давлением (КВД) образцов зажатых бойками (наковальнями Бриджмена) (рисунок 2.2), проводилось на гидравлическом прессе с усилием 0.4 МН в Институте перспективных материалов УГАТУ, г. Уфа. Вращение одного из бойков за счет сил трения обеспечивало сдвиговую деформацию образца бойками под действием приложенного высокого давления на определенное число оборотов  $n$ . При этом под воздействием приложенного давления его основной объем деформируется практически в условиях квазигидростатического сжатия. Аттестация образцов показала, что в результате пластической деформации по этой методике за несколько проходов структура сильно измельчается не только на периферии заготовки, но и в центре, что подтверждается отсутствием значительных отличий микротвердости по радиусу образца.

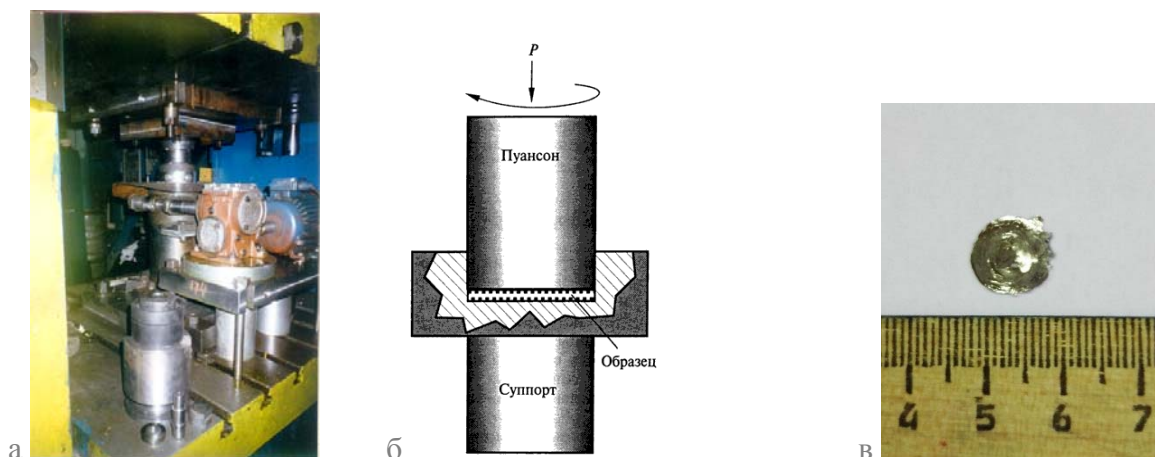


Рисунок 2.2 - Внешний вид установки для интенсивной пластической деформации кручением (а), схема кручения под высоким давлением (б) и внешний вид образцов после интенсивной пластической деформации диаметром 10 мм.

Используют формулы для расчета степени деформации:

$$\varepsilon_{\text{экв}} \approx \frac{2\sqrt{3}\pi R n}{3t_k} \quad (2.1)$$

или истинной логарифмической деформации

$$e \approx \ln(\varphi R / t_k) + \ln(t_0 / t_k), \quad (2.2)$$

где  $n$  и  $\varphi$  – количество и угол оборотов,  $t_0$  и  $t_k$  – толщина образца в исходном состоянии и в условиях сжатия,  $R$  – расстояние от оси вращения образца до точки расчета.

Формула (2.1) не вполне корректна, поскольку она предсказывает линейную от  $R$  зависимость величины деформации от нуля (в центре образца) до максимума (на его краях), что экспериментально не выполняется. Однако, для качественной оценки деформации ее можно использовать, как собственно и число оборотов при кручении. Более точным является условие (2.2).

## 2.2 Исследования структуры и фазового состава образцов

В качестве основных методов исследования фазового состава, структуры и фазовых мартенситных превращений были выбраны методы рентгеновского фазового и структурного анализа (РСФА), оптической (ОМ) и просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии.

Данные стандартные методы позволяют надежно идентифицировать фазовый и химический состав, структуру исходной аустенитной и мартенситных фаз, с высокой точностью определять параметры кристаллической решетки, их эволюцию в процессе изменения температуры, а также изучать микроморфологию и тонкую внутреннюю структуру сплавов.

2.2.1 Рентгеноструктурный фазовый анализ. РСФА всех образцов  $\theta/2\theta$  проводили в ИФМ УрО РАН на аппаратах ДРОН-3М и ДРОН-3 в лаборатории цветных сплавов и на рентгеновском дифрактометре высокого разрешения «Empyrean» (производство PANalytical) в отделе рентгеноструктурного анализа ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УРО РАН, используя главным образом излучение  $\text{CuK}\alpha$ , монохроматизированное графитовым монокристаллом. Данный вид излучения выбран как максимально подходящий по мощности трубки и небольшому фону и позволяет получить мало- и высокоугловые сверхструктурные (ССР) и структурные рефлексы (СР). Режим работы: напряжение 40 кВ, ток 30 мА. РСФА *in situ* проводили с помощью низко- и высокотемпературных вакуумных приставок: низкотемпературной приставки УРНТ-180 (температурный интервал исследования 100 - 300 К в вакууме и на воздухе, охлаждение жидким азотом) и высокотемпературной вакуумной приставки ГПВТ-2000 (позволяющей проводить исследования образцов в виде порошков или шлифов с рабочей поверхностью до 225 мм<sup>2</sup> при температурах 300 - 1500 К в вакууме или на воздухе). Съемку выполняли методом ступенчатого нагрева (охлаждения) и последующего охлаждения (нагрева) с остановками через 5 – 10°С для получения рентгеновских дифрактограмм.

Регистрацию данных осуществляли при прецизионном сканировании с шагом 0.01-0.02° в автоматическом режиме путем ввода данных в компьютер. Программное обеспечение компьютера позволяет с высокой степенью точности определить значения максимальной и интегральной интенсивностей брэгговских отражений, их относительное уширение, идентифицировать фазы, рассчитать параметры решеток исходной и образующихся фаз ( $\pm 0.0005$  нм), определить температуры фазовых превращений.

2.2.2 Электронная микроскопия. Электронномикроскопические исследования проводили на оборудовании отдела электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН. Работы на ПЭМ выполняли в основном на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200 CX при ускоряющем напряжении 200 кВ и Теспаі: G<sup>2</sup>30 при 300 кВ. Исследования материалов в режиме *in situ* в интервале температур 100 - 300 К проводили с помощью низкотемпературной приставки в режимах светлого и темного полей. Для идентификации фаз использовали дифракционные изображения, соответственно, аустенитного, мартенситного и предмартенситного состояний. Для определения ориентационных соотношений использовали следовой анализ. В предпереходном состоянии анализировали электронномикроскопический контраст и диффузное рассеяние электронов.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) на отражение выполняли на растровом электронном микроскопе Quanta 200, оснащенной системой PEGASUS, которая позволяет формировать изображения в различных режимах (во вторичных и обратно рассеянных электронах). Проводили химический элементный микроанализ, текстурный и структурный анализ при ускоряющем напряжении до 30 кВ. Аттестацию химического состава образцов выполняли с помощью рентгеновского спектрометра (ЭДС), снабженного энергодисперсионным детектором на основе Si, встроенного в сканирующий электронный микроскоп Quanta 200 Pegasus. Возможно проводить химический элементный анализ (с погрешностью измерений процентного содержания элементов, составляющей от 0.1% до 0.5%), что зависит от порядкового номера анализируемого элемента (более тяжелые элементы детектируются с меньшей ошибкой по сравнению с легкими), от условий съемки (плотности тока, диаметра зонда, ускоряющего напряжения, среды). Метод дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) также позволяет определять ориентацию отдельных зерен, анализировать текстуру, размеры и форму зерен, свойства границ, разориентации соседних зерен и доменов, изучать двойники. Возможна комбинация этих методов с химическим анализом.

Для получения изображения высокого качества, а также качественного и количественного анализа методом ДОРЭ необходима подготовка образцов, размеры образца не должны превышать по толщине 1-3 мм, по диаметру – 10 мм, поверхность образцов должна быть без наклепа и оксидной пленки (глубина проникновения зонда ~10- 50 нм). Для этого используется шлифовка образца на карбиде кремния с постепенным уменьшением размера шлифовального порошка до 5 мкм, с дальнейшей полировкой образца с помощью алмазной пасты и оксида алюминия до получения ровной зеркальной поверхности. В завершение проводится электрополировка указанным выше методом.

## 2.3 Методики исследования физических свойств

*2.3.1 Электросопротивление.* Исследования кинетических свойств проводились в лаборатории низких температур совместно с д.ф.-м.н. Н.И. Коуровым. Электросопротивление измеряли четырехконтактным способом с коммутацией направления постоянного тока  $J$  через образец. На контактах 1 и 2 (рисунок 2.3) измеряли падение напряжения  $U$  на образце при протекании через него постоянного тока. При этом образец находился в изотермических условиях  $T_1=T_2$  в отсутствие внешнего магнитного поля  $H=0$ .

Электросопротивление вычисляли по формуле  $R=U/J$  (2.3)

с погрешностью  $\leq 0.01$  %. Погрешность измерения удельного сопротивления составляла  $<10$  %:



$$\rho = R \cdot ab/d \quad (2.4)$$

из-за точности определения геометрических размеров образца (a, b и d).

2.3.2 *Магнитосопротивление.* Продольное  $\Delta\rho_{||}$  и поперечное  $\Delta\rho_{\perp}$  магнитосопротивление измеряли в интервале температур от 4.2 до 300 К в магнитных полях до 15Тл при направлении магнитного поля, соответственно, вдоль и перпендикулярно

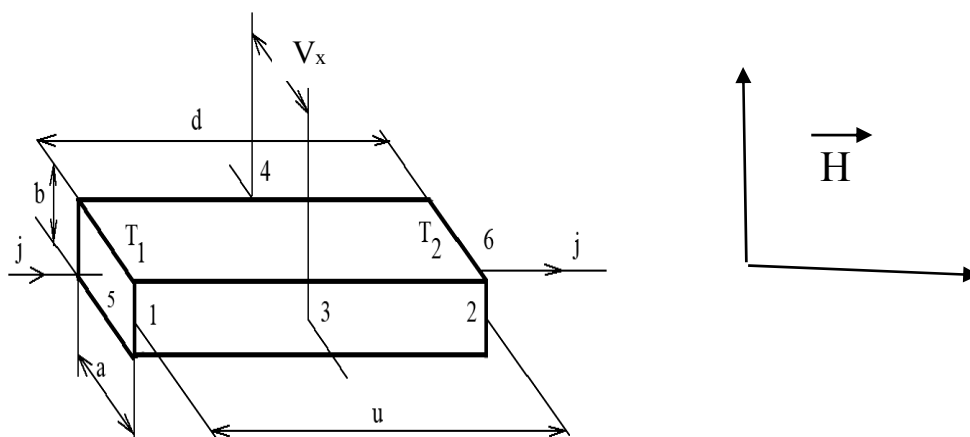


Рисунок 2.3– Схема измерения кинетических свойств.

1, 2, 3, 4 – измерительные контакты; a, b, d - геометрические размеры образца; U и  $E_x$  - напряжение и холловская ЭДС; J- электрический ток; H - внешнее магнитное поле;  $T_1$  и  $T_2$  - температура в местах контакта электровводов 5 и 6 к образцу.

направлению тока J (см.рисунок2.3). Измерения сопротивления при заданной температуре в поле  $\rho(H, T_l)$  и без поля  $\rho(0, T_l)$  осуществляли описанным выше способом. Магнитосопротивление вычисляли по формуле:

$$\Delta\rho = \rho(H, T_l) - \rho(0, T_l). \quad (2.5)$$

Погрешность определения магнитосопротивления также в основном задавалась погрешностью определения геометрических размеров образца (a, b и d) составляла не более 10 %.

2.3.3 *ТермоЭДС.* Были выполнены измерения дифференциальной термоЭДС в интервале температур от 4.2 до 400К. Суть дифференциального метода заключается в том, что на образце, находящемся в вакууме ( $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  Па), создается градиент температур с помощью дополнительной печки на одном из его концов. В местах касания к образцу контактов 1 и 2 производятся измерения разности температур:

$$\Delta T = (T_1 - T_2) \quad (2.6)$$

и возникающей ЭДС U (рисунок 2.3). После чего вычисляется суммарная термоЭДС измерительной системы с образцом:

$$S_0 = U/\Delta T. \quad (2.7)$$

Перед началом исследования экспериментальную установку градуировали с помощью свинца марки СООО (99.99954%) и платины чистотой 99.9997 % во всем рассматриваемом интервале температур. В результате градуировки определяли температурную зависимость термоЭДС измерительной установки  $S_y$ . Абсолютную дифференциальную термоЭДС образца вычисляли по формуле:  $S=S_0-S_y$ . (2.8)

Температуры  $T_1$  и  $T_2$  измеряли двумя одинаковыми термопарами (медь - константа или медь – медь с малыми добавками железа), один из концов которых припаивали или приваривали электроискровым способом непосредственно к образцу. Медные провода термопар служили одновременно в качестве электроконтактов для измерения  $U$ . Погрешность измерения термоЭДС в основном зависела от точности определения температур  $T_1$  и  $T_2$  ( $\leq 0.1$  К). По оценкам она составляла при комнатной температуре  $\leq 0.1$  % и около 10 % в области низких температур ( $T < 100$  К). Для устранения ложной термоЭДС градиент температур на образце не превышал 0.1 К, где  $T$  - средняя температура образца, задаваемая специальным терморегулирующим устройством.

*2.3.4 Магнитные свойства.* Исследования магнитных свойств проводились в отделе магнитных измерений ЦКП совместно с руководителем отдела к. ф.-м. н., в.н.с. А.В. Королевым и с к.ф.-м.н., в.н.с. А.Г. Поповым в лаборатории ферромагнитных сплавов. Исследования магнитных свойств намагниченности и магнитной восприимчивости выполнены в интервале температур от 2 до 400К в магнитных полях до 5Тл на установке MPM-XL-5 фирмы Quantum Design (США) в ЦКП ИФМ УрО РАН.

*2.3.5 Тепловые свойства.* Измерения теплоемкости  $C_p(T)$  проводились в области температур от 2 до 310К на установке PPMS-9 фирмы Quantum Design (США) в ЦКП ИФМ УрО РАН. Относительное удлинение  $\Delta L(T)/L_0$  и коэффициент теплового расширения  $\alpha(T)$  исследовали совместно с к.ф.-м.н., с.н.с. В.А. Казанцевым в лаборатории нейтронных исследований в диапазоне 80÷800 К на dilatометре типа DL-1500 RHP (Ulvac Sinku-Riko, Япония) в динамическом режиме нагрева и охлаждения с постоянной скоростью 3 К/мин с погрешностью не более  $\pm 2 \cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup> в атмосфере чистого гелия при давлении (55-70) КПа. Использовались поликристаллические образцы размером  $2 \times 2 \times 10$  мм.

Температурный коэффициент линейного расширения определялся как:

$$\alpha = \frac{1}{L} \times \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (2.9)$$

где  $\Delta L/L_0$  – относительное удлинение образца.  $\Delta L = (L-L_0)$ ,  $L$ -длина образца.

### 3 ВЛИЯНИЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА И ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$

Как уже указывалось, свойства сплавов на основе интерметаллического соединения Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  сильно зависят от легирования образующими химическими элементами и отклонения от стехиометрического состава. Для комплексного систематического изучения влияния нестехиометрического химического состава были выбраны сплавы следующих квазибинарных систем с ферромагнитным аустенитом  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$  ( $\text{NiMn-NiGa}$ ) и  $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$  ( $\text{Ni}_2\text{MnGa-Ni}_3\text{Ga}$ ). Данные по которым, как это следует из главы 1, весьма противоречивы и не являются полными.

#### 3.1 Сплавы системы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$

В данном разделе было изучено влияние легирования галлием на структуру, фазовый состав и характеристические свойства сплавов квазибинарного разреза  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$  ( $19 \leq x \leq 25$  ат. %) в широком интервале температур (таблица 3.1-3.3). Электронная концентрация в этих сплавах изменяется вследствие замещения атомов Ga, имеющих внешнюю электронную «оболочку»  $4s^2 4p^1$ , атомами Mn с оболочкой  $3d^5 4s^2$  при сохранении концентрации Ni с «оболочкой»  $3d^8 4s^2$ .

Таблица 3.1– Химический состав и средние электронные концентрации литых сплавов.

Состав	Ni, ат. %	Mn, ат. %	Ga, ат. %	e/a
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$	50.02	25.02	24.96	7.50
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$	50.02	26.37	23.61	7.54
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$	49.95	27.03	23.02	7.58
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Ga}_{22.5}$	50.05	27.55	22.40	7.60
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$	50.1	27.53	22.35	7.62
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$	50.09	28.2	21.71	7.64
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$	50.03	29.12	20.85	7.66
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$	49.88	29.66	20.46	7.70
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{19}$	50.02	30.94	19.04	7.74

Таблица 3.2– Температура Кюри (Тс) и критические температуры ТМП (M<sub>s</sub>, M<sub>f</sub>, A<sub>s</sub>, A<sub>f</sub>) сплавов Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>Ga<sub>x</sub>.

Состав		T <sub>c</sub> , K	M <sub>s</sub> , K	M <sub>f</sub> , K	A <sub>s</sub> , K	A <sub>f</sub> , K
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>25</sub>		377	200	185	216	234
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>26</sub> Ga <sub>24</sub>		375	223	216	224	229
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>27</sub> Ga <sub>23</sub>		373	278	273	278	283
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>27.5</sub> Ga <sub>22.5</sub>		372	288	284	290	294
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>28</sub> Ga <sub>22</sub>		379	294	290	296	301
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>28.5</sub> Ga <sub>21.5</sub>		375	312	306	323	330
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>29</sub> Ga <sub>21</sub>		374	328	322	335	343
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>30</sub> Ga <sub>20</sub> *	'	376	376	368	381	390
	“	381	362	356	370	374
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>31</sub> Ga <sub>19</sub> *	'	370	380	368	376	390
	“	376	368	363	363	370

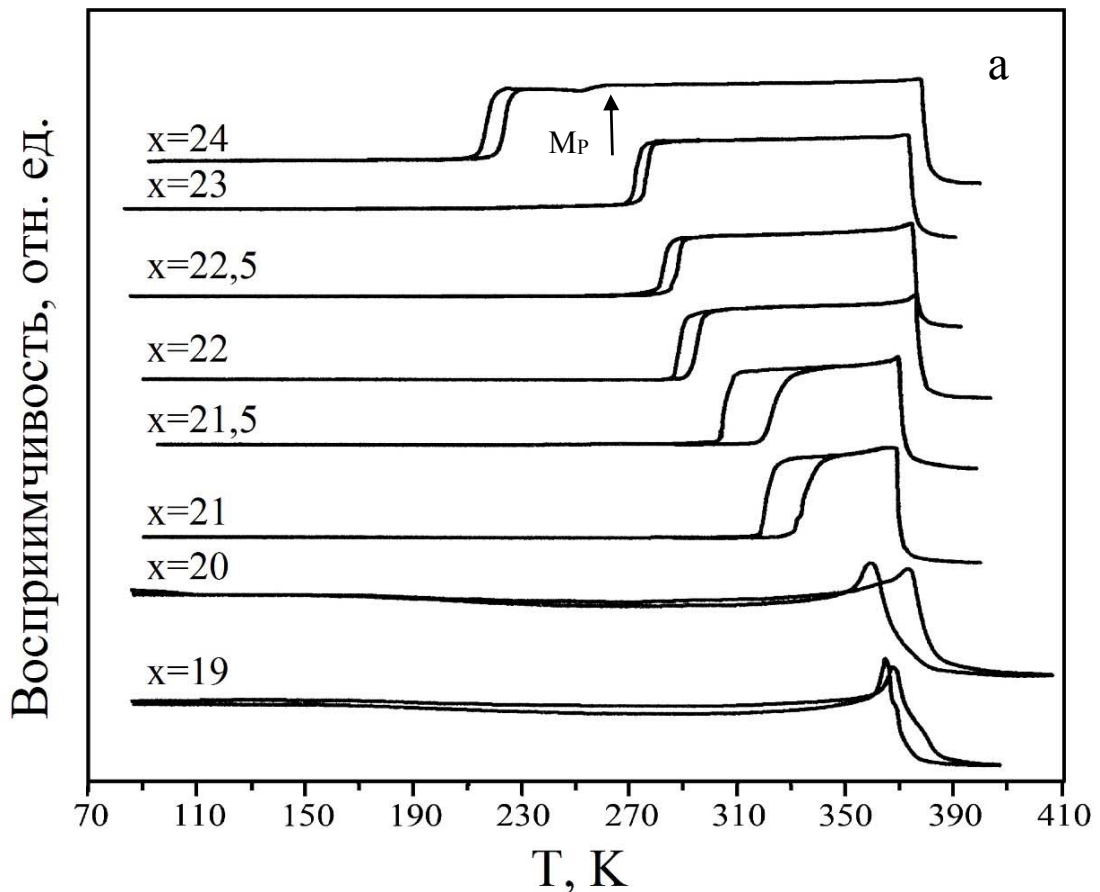
\*В этих сплавах сосуществуют два типа ТМП перехода (см. рисунок 3.1).

Таблица 3.3– Межкритические интервалы температур (ширина температурных гистерезисов) ТМП, включая  $\Delta T = \{(A_f + A_s) - (M_s + M_f)\} / 2$  сплавов.

Состав	M <sub>s</sub> -M <sub>f</sub>	A <sub>s</sub> -M <sub>f</sub>	A <sub>s</sub> -M <sub>s</sub>	A <sub>f</sub> -M <sub>s</sub>	A <sub>f</sub> -A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub> -M <sub>f</sub>	ΔT
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>25</sub>	15	31	16	34	18	49	32
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>26</sub> Ga <sub>24</sub>	6	7	1	6	5	13	7
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>27</sub> Ga <sub>23</sub>	4	5	0	5	4	9	5
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>27.5</sub> Ga <sub>22.5</sub>	4	6	2	6	5	10	6
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>28</sub> Ga <sub>22</sub>	4	7	2	7	4	11	7
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>28.5</sub> Ga <sub>21.5</sub>	5	17	12	19	7	24	18
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>29</sub> Ga <sub>21</sub>	6	13	7	15	8	21	14
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>30</sub> Ga <sub>20</sub>	8	13	5	14	9	22	13.5
	6	14	8	12	4	18	13
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>31</sub> Ga <sub>19</sub>	12	8	-4	10	14	22	9
	5	0	-5	2	7	7	1

3.1.1 *Магнитные измерения критических температур.* Температуры ТМП и температура Кюри  $T_c$  сплавов, химические составы и электронные концентрации которых указаны в таблица 3.1, были определены нами методом измерения магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  в термоцикле «нагрев-охлаждение-нагрев» (таблица 3.2-3.3). На рисунке 3.1 показаны температурные зависимости  $\chi$  сплавов указанной системы, где  $19 \leq x \leq 25$ . Резкое увеличение  $\chi(T)$  при охлаждении в интервале 370-390 К обусловлено ферромагнитным превращением в аустенитных сплавах и определяет  $T_c$ . Рисунок 3.1 также наглядно демонстрирует изменение положения критических точек и ширину температурного гистерезиса ТМП в зависимости от концентрации галлия в исследуемых тройных квазибинарных ферромагнитных сплавах NiMn–NiGa.

Видно, что ТМП сопровождался узким температурным гистерезисом  $\Delta T$  (менее 20 К), который собственно и свидетельствует о явно термоупругом характере мартенситного превращения. Значения критических температур  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  и различных характеристик гистерезиса, определенные для изученных сплавов, приведены в таблица 3.2, 3.3.



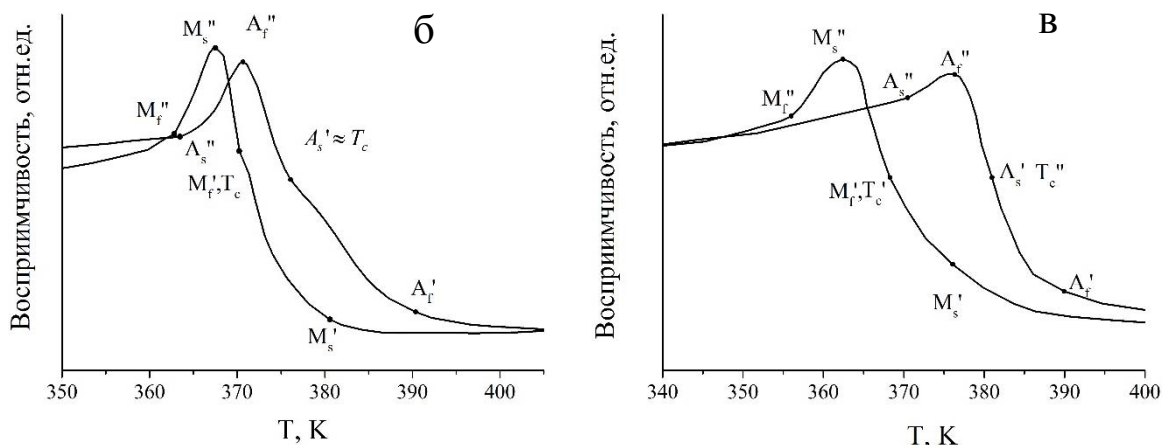


Рисунок 3.1—Магнитная восприимчивость  $\chi(T)$  сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$  в зависимости от температуры (а), отдельно выделены температуры ТМП сплавов с  $x=19$ (б),  $x=20$ (в). Жирной стрелкой на кривой  $\chi(T)$  сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{24}$  обозначена температура начала предмартенситного состояния при охлаждении.

Как известно, для ТМП существуют два типа кривых петель гистерезиса: когда  $A_s > M_s$ , или, напротив,  $A_s < M_s$  и, соответственно, выделяют ТМП первого и второго типа. Во втором случае действие упругой энергии, запасенной сплавом при прямом ТМП, при обратном ТМП наряду с химическим стимулом особенно ярко себя демонстрирует и может обеспечивать его начало даже раньше, при более низких  $A_s$ , чем прямого,  $M_s$ . Из анализа данных таблица 3.2, 3.3 следует, что ТМП во всех исследованных сплавах, легированных галлием, ферромагнитных при содержании галлия от 19 ат. %, относится к пограничному типу (при котором иногда в пределах погрешности измерений близки  $A_s$  и  $M_s$ ). Кроме того, можно отметить, что прямое и обратное ТМП, судя по характеристикам гистерезиса, во всех сплавах отличается практически симметричным гистерезисом, т.е.  $(M_s - M_f)$  близки  $(A_f - A_s)$ , а ширина гистерезиса  $(A_f - M_s, A_s - M_f)$  уменьшается с понижением температур ТМП (за исключением сплавов с 21 и 21,5 ат.% Ga, возможно вследствие химической неоднородности ликвационного происхождения).

Особый интерес представляют зависимости  $\chi(T)$  сплавов с 19 и 20 ат. % Ga, в которых мартенситный и магнитный переходы происходят совместно, обуславливая их необычный температурный ход при охлаждении и нагреве (см. рисунок 3.1). Их ступенчатый характер при охлаждении можно интерпретировать как следствие того, что начинается ТМП в парамагнитном аустените ( $M_s'$ ) и при этом фиксируется рост магнитной восприимчивости, затем остаточный аустенит испытывает ферромагнитное упорядочение при  $T_c'$ , а уже при дальнейшем охлаждении (ниже пика восприимчивости – точки начала  $M_s''$ ) ТМП продолжается в ферромагнитном аустените вплоть до  $M_f''$  (см. вставки на рисунке 3.1). Аналогичный процесс имеет место и при обратном ТМП при нагреве: происходит ТМП ферромагнитного мартенсита в ферромагнитный аустенит в интервале  $A_s''-A_f''$ , затем его магнитное разупорядочение, затем обратное ТМП

оставшегося мартенсита в парамагнитный аустенит (в интервале  $A_s'-A_f'$ ). В таблице 3.2 данные температуры приведены отдельно для указанных сплавов.

3.1.2 Рентгеноструктурный фазовый анализ. РСФА при комнатной температуре был проведен для трех легированных сплавов. Определены фазовый состав и структурный тип мартенсита, которые в зависимости от легирования изменялся. Данные сплавы при комнатной температуре, в отличие от остальных, находились в мартенситном состоянии.

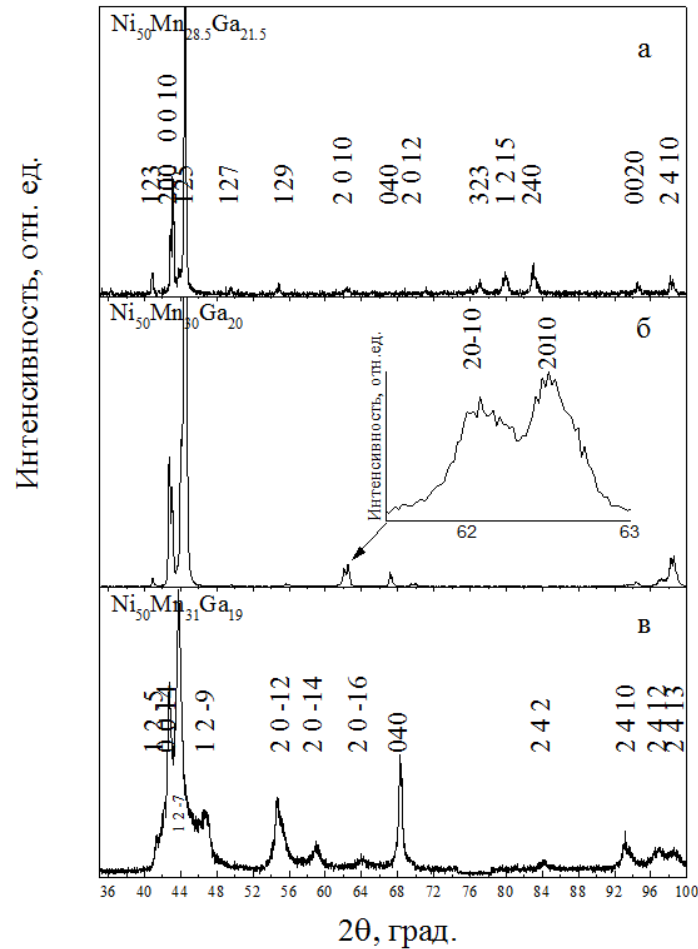


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы литых сплавов  $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$  в состоянии в состоянии 10М-мартенсита (а, б) и 14М-мартенсита (в) при комнатной температуре;  $x=21.5$ : с параметрами  $a=0.422$  нм,  $b=0.558$  нм,  $c=2.098$  нм (структурный тип Pnnm) (а);  $x=20$ :  $a=0.423$  нм,  $b=0.5575$  нм,  $c=2.1015$  нм,  $\beta=90.4^\circ$  (P2/m) (б);  $x=19$ :  $a=0.428$  нм,  $b=0.549$  нм,  $c=2.966$  нм  $\beta=94.4^\circ$  (P2/m) (в).

Сплавы с концентрацией галлия 21.5 и 20 ат. % имеют структуру 10М- мартенсита (рисунки 3.2 а, б), а с концентрацией 19 ат.% - 14М-мартенсита (рисунок 3.2 в), о чем свидетельствует наличие брэгговских рефлексов типа 123, 124, 125, 127. Значения параметров решеток приведены в подписи к рисунку 3.2, в которой указаны и отличия в их структурном типе (орторомбическом или моноклинном).

По результатам выполненных измерений была построена температурно- концентрационная (Т-С) зависимость изученных сплавов (рисунок 3.3), а с учетом литературных данных впервые построена и обобщенная полная фазовая диаграмма магнитных переходов и ТМП для изучаемой системы (рисунок 3.4). При построении полной фазовой Т-С диаграммы дополнительно были учтены температуры мартенситных превращений низколегированных сплавов и температуры их атомного упорядочения  $B2/L2_1$ , измеренные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также концентрационные границы существования мартенситных фаз в ряде сплавов по результатам работ [126, 140].

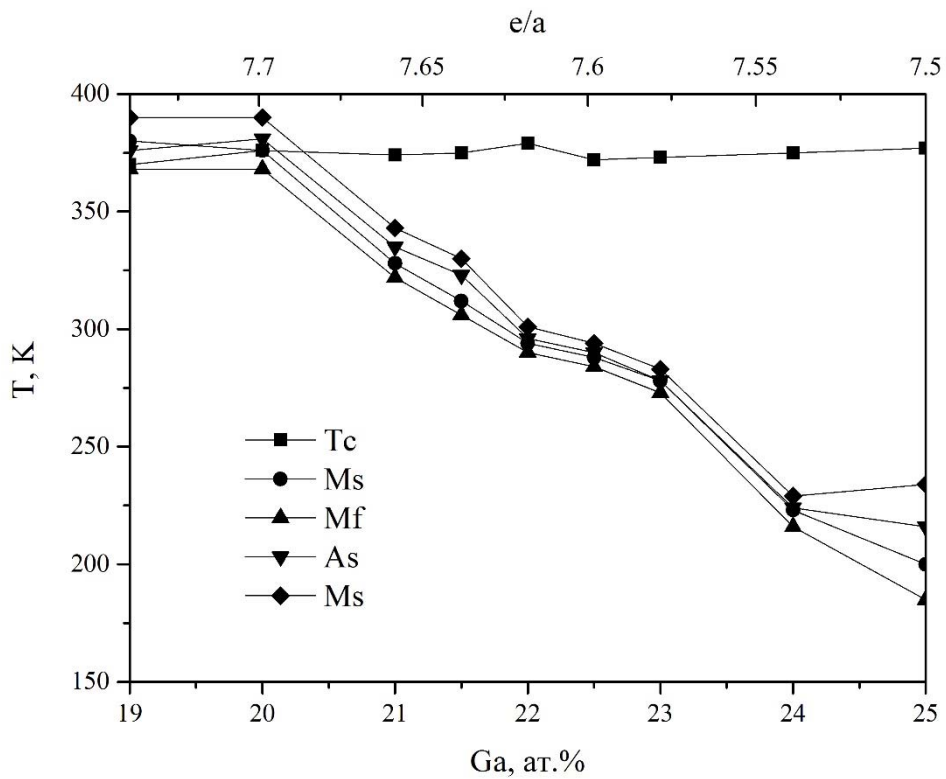


Рисунок 3.3 – Температурно- концентрационная зависимость  $T_c$  и  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  от концентрации Ga (в ат.%) и электронной концентрации  $e/a$  в сплаве  $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ .



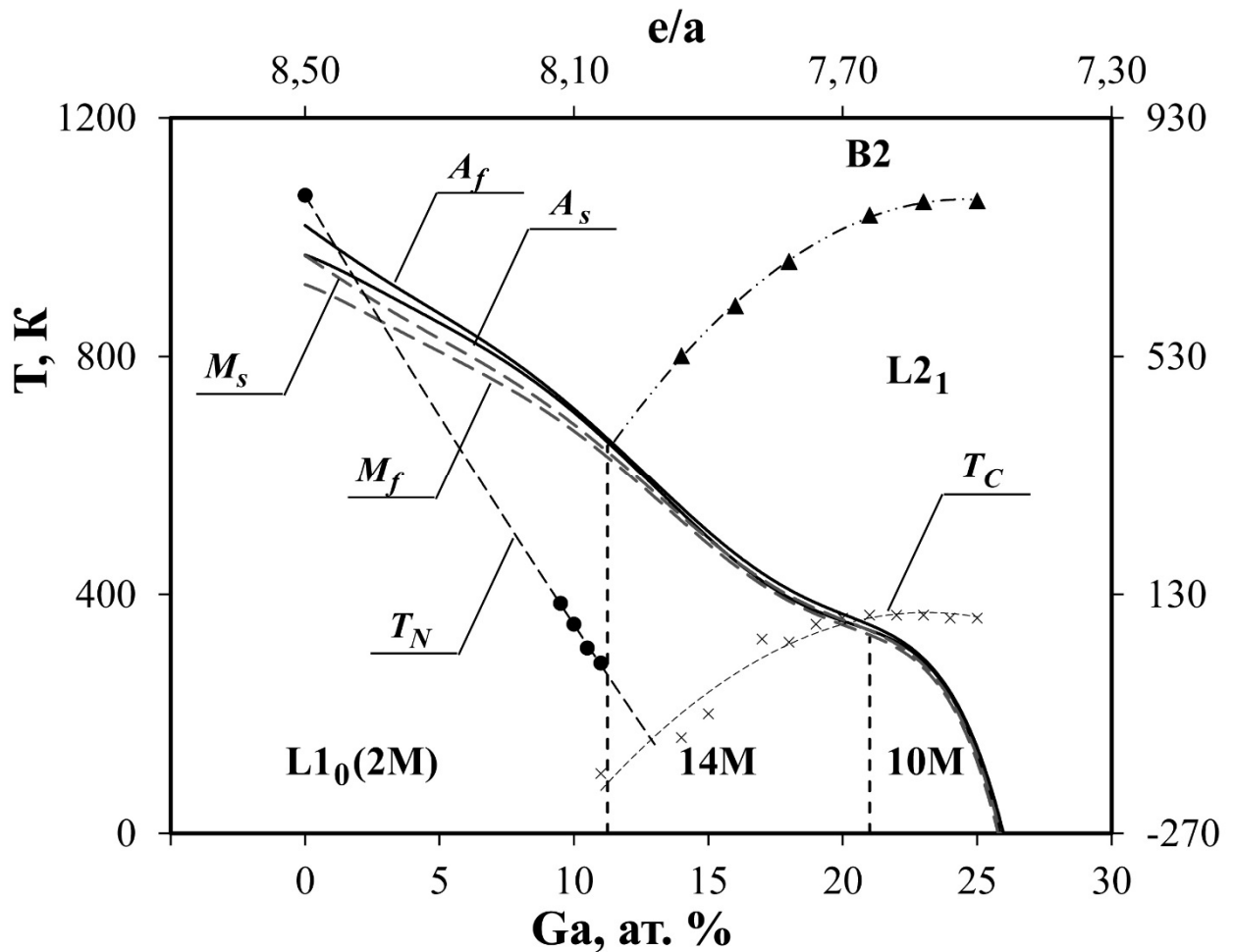


Рисунок 3.4 – Обобщенная полная фазовая диаграмма критических температур мартенситных и магнитных превращений в квазибинарных сплавах  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ . Дополнительно использованы данные о температурах ТМП, атомного упорядочения  $T_{B2/L21}$ , и температуре Кюри  $T_C$ , температуре Нееля  $T_N$ , опубликованные в работах [126, 140].

Видно, что тетрагональный 2М ( $L1_0$ ) мартенсит формируется при ТМП аустенита с упорядоченной B2-сверхрешеткой, а мартенситные фазы с многослойными кристаллическими решетками 14М и 10М- при превращении аустенита со сверхрешеткой  $L2_1$  более высокого ранга.

*3.1.3. Особенности микроструктуры сплавов.* Анализ микроструктуры литых сплавов по результатам ОМ и РЭМ микроскопии показал наличие крупных зерен различных по размеру и форме, а в основном шириной 50-100 мкм и длиной 500-1000 мкм (рис 3.5). Толщина индивидуальных мартенситных пластин варьировалась в пределах от 1 до 3 мкм. Уже отмечалось, что при комнатной температуре сплавы с содержанием от 19- 22 ат.% Ga находятся в мартенситном состоянии полностью или частично. Типичной для образующегося мартенсита

является пакетная морфология пластинчатых попарно двойниково-ориентированных первичных кристаллов (рисунок 3.5).

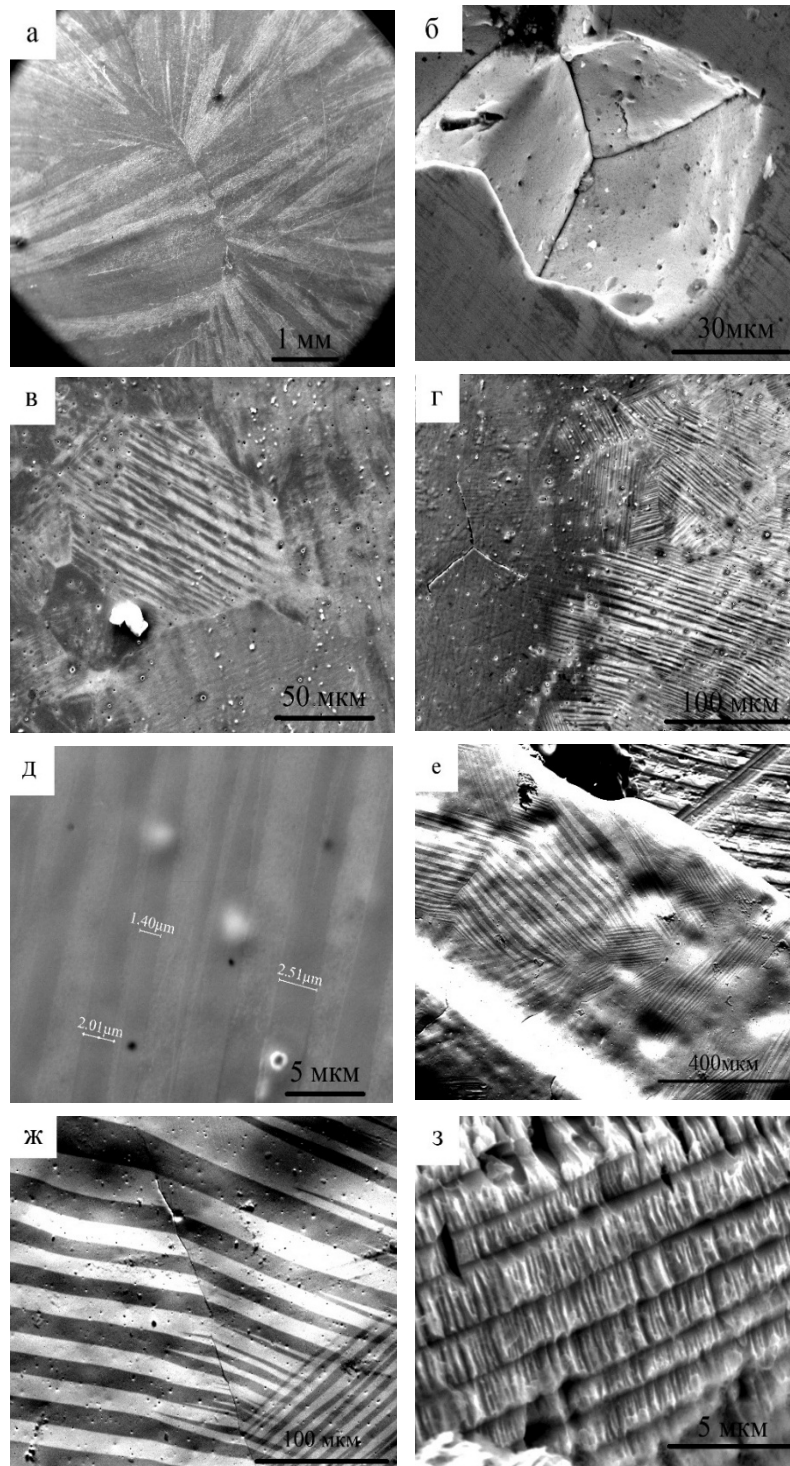


Рисунок 3.5 – РЭМ изображения микроструктуры поперечного сечения слитка (а, б,в), типичные изображения мартенситных ламелей двойникованной структуры сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$  (в, г,д), магнитных доменов сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (е, ж), двойников второго порядка 14М мартенсита в сплаве  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{19}$  (з).

По данным структурно-ориентационного анализа методом ДОРЭ установлено, что в каждом пакете двойникованных мартенситных пластин происходило самосогласованное

аккомодационное чередование ориентаций тетрагональных кристаллических решеток таким образом, чтобы каждая следующая в соседнем пластинчатом кристалле пакета находилась под углом  $\sim 87^\circ$ , близким к  $90^\circ$  к предыдущей, как показано на графике (рисунок 3.6 з).

ПЭМ проводили при комнатной температуре на тех же образцах, которые были исследованы методом РСФА (см. рисунок 3.2). Светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения и соответствующие микроэлектрограммы сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  приведены на рисунке 3.7.

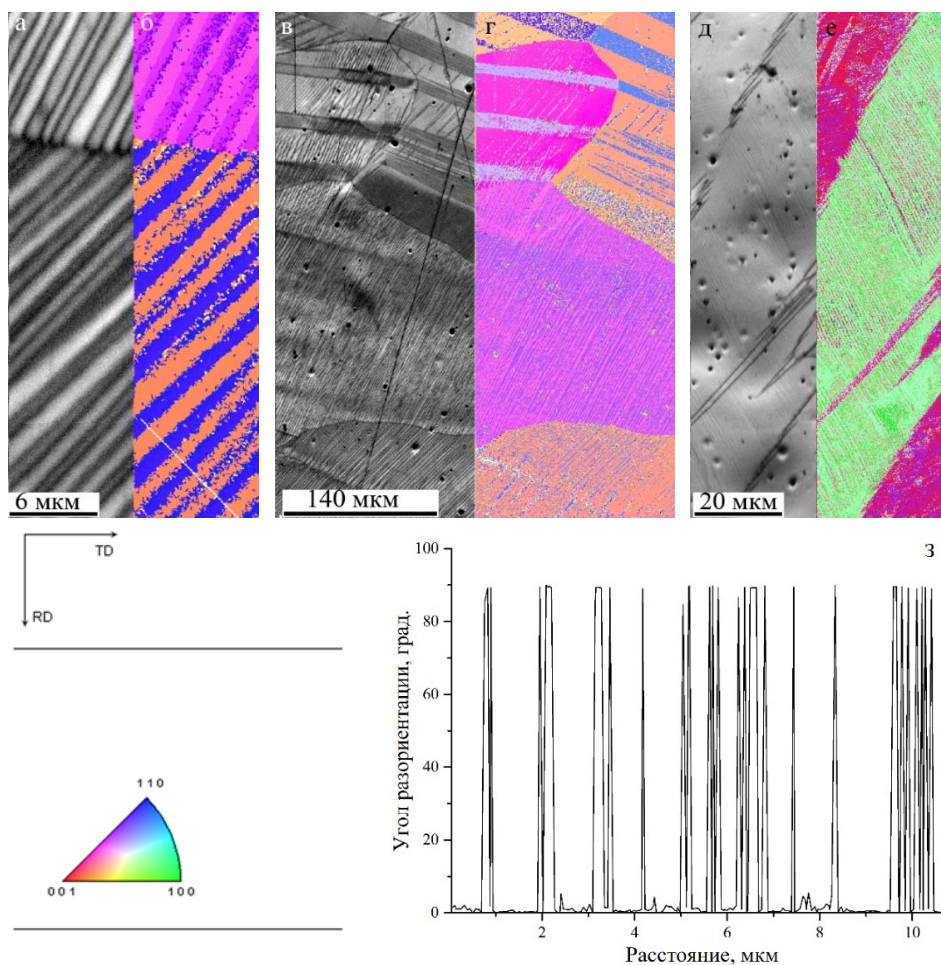


Рисунок 3.6 – РЭМ изображение (а, в, д) мартенситной области сплавов  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ , анализ контраста по методу ДОРЭ (б, г, е), при котором пластины мартенсита реконструированы в базисе немодулированного 2М-мартенсита и окрашены в соответствии с их ориентацией (ж), также показан преимущественный угол разориентации в соседних двойниках для сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (з).

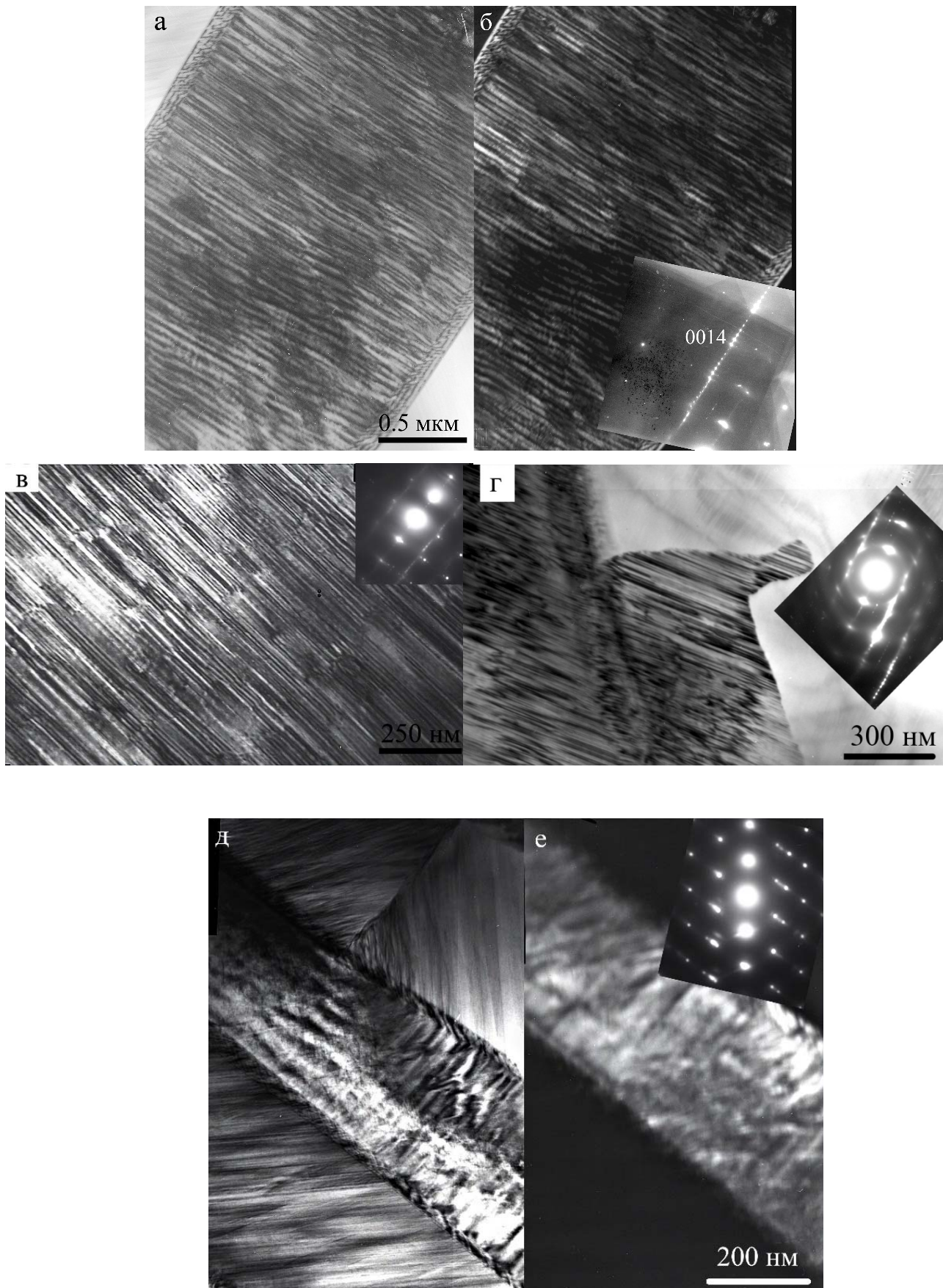


Рисунок 3.7 – ПЭМ изображения и соответствующие микроэлектронogramмы пакетного 10M и 14M-мартенсита  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{19}$  (а, б, в) и 10M- мартенсита  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (г, д, е) при комнатной температуре.

Видно, что структура более крупных кристаллов мартенсита представлена пакетами вторичных пластинчатых тонко двойникованных кристаллов. Экстрарефлексы, расположенные эквидистантно на расстоянии  $1/7$  или  $1/5$  (рисунок 3.7) между основными отражениями, свидетельствуют о многослойности их кристаллической решетки. Совместный следовой анализ микрофотографий и дифракций электронов позволил установить, что мартенсит состоит из пакеты попарно двойникованных пластин, имеют плоские границы габитусов, близкие  $\{110\}_{B2}$ , и тонкие вторичные двойники внутри них, свидетельствуя, во-первых, о действии в каждом двойнике одной из 24 эквивалентных систем «мягкого» сдвига  $\{011\} \langle 01 \bar{1} \rangle_{B2}$ , а во-вторых, об их взаимно ортогональной ориентации в соседних пластинах.

О термоупругом механизме перехода также свидетельствует практическое отсутствие дислокаций в кристаллах мартенсита сплавов, в отличие от нетермоупругого мартенсита, характеризуемого, как известно, при ТМП высокой плотностью дислокаций вследствие больших объемных изменений при МП. Вместе с тем, существуют некоторые очевидные различия морфологии мартенсита в изучаемых сплавах. При одинаковом увеличении первичные пластины длиннопериодного 10М и 14М -мартенсита, как правило, значительно более узкие, чем первичные пластины высокотемпературного 2М (L1<sub>0</sub>)-мартенсита. Кристаллиты термоупругого мартенсита всегда еще и внутренне двойникованы. Наличие в мартенситной структуре исследованных сплавов иерархии пакетов двойников, очевидно, является следствием действия многозародышевого кристаллографически упорядоченного механизма ТМП и аккомодационного двойникования или образования адаптивных фаз, прогрессирующих при росте кристаллов по мере охлаждения сплава. Основной причиной формирования хорошо организованной иерархии когерентных кристаллов-двойников в сплавах на основании Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>25</sub> являются упругие напряжения, возникающие и обычно накапливаемые в процессе ТМП, происходящих в условиях размягчения решетки. Их минимизация и когерентная адаптация при эстафетной передаче сдвигового ТМП приводит к квазиизотропной форме пакетов в среднем по макроскопическому объему сплавов.

### 3.2 Сплавы системы Ni<sub>50+x</sub>Mn<sub>25-x</sub>Ga<sub>25</sub>

В данном разделе исследовано влияние легирования никелем и марганцем при постоянной концентрации галлия (25 ат. %) на магнитные и структурные фазовые превращения и физические свойства сплавов Гейслера (таблицы 3.4-3.6).

Таблица 3.4– Химический состав и средняя электронная концентрация литых сплавов\*.

Состав	Ni, ат. %	Mn, ат. %	Ga, ат. %	e/a
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>25</sub>	50.08	24.80	25.12	7.50
Ni <sub>53</sub> Mn <sub>22</sub> Ga <sub>25</sub>	53.14	21.88	24.98	7.59
Ni <sub>54</sub> Mn <sub>21</sub> Ga <sub>25</sub>	53.71	21.15	25.14	7.62
Ni <sub>54.75</sub> Mn <sub>20.25</sub> Ga <sub>25</sub>	54.76	20.34	24.9	7.64
Ni <sub>55.25</sub> Mn <sub>19.75</sub> Ga <sub>25</sub>	55.23	19.89	24.88	7.66
Ni <sub>55.75</sub> Mn <sub>19.25</sub> Ga <sub>25</sub>	55.96	19.21	24.82	7.67
Ni <sub>56.75</sub> Mn <sub>18.25</sub> Ga <sub>25</sub>	56.95	18.16	24.89	7.7
Ni <sub>57.5</sub> Mn <sub>17.5</sub> Ga <sub>25</sub>	57.33	17.51	25.16	7.72
Ni <sub>58.25</sub> Mn <sub>16.75</sub> Ga <sub>25</sub>	58.18	16.87	24.95	7.75
Ni <sub>59</sub> Mn <sub>16</sub> Ga <sub>25</sub>	58.65	15.57	25.78	7.77
Ni <sub>59.75</sub> Mn <sub>15.25</sub> Ga <sub>25</sub>	59.77	15.18	25.05	7.79

Таблица 3.5– Критические точки ТМП (M<sub>s</sub>, M<sub>f</sub>, A<sub>s</sub>, A<sub>f</sub>) сплавов Ni<sub>50+x</sub>Mn<sub>25-x</sub>Ga<sub>25</sub>\*.

Состав	T <sub>c</sub> , K	M <sub>s</sub> , K	M <sub>f</sub> , K	A <sub>s</sub> , K	A <sub>f</sub> , K
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>25</sub>	376	200	185	216	234
Ni <sub>53</sub> Mn <sub>22</sub> Ga <sub>25</sub>	340	295	280	286	303
Ni <sub>54</sub> Mn <sub>21</sub> Ga <sub>25</sub>	330	313	309	310	314
Ni <sub>54.75</sub> Mn <sub>20.25</sub> Ga <sub>25</sub>	320	325	320	323	330
Ni <sub>55.25</sub> Mn <sub>19.75</sub> Ga <sub>25</sub>	348	348	346	350	352
Ni <sub>55.75</sub> Mn <sub>19.25</sub> Ga <sub>25</sub>	364	368	363	364	370
Ni <sub>56.75</sub> Mn <sub>18.25</sub> Ga <sub>25</sub>	374	368	364	365	374
Ni <sub>57.5</sub> Mn <sub>17.5</sub> Ga <sub>25</sub>	355	535	526	528	540
Ni <sub>58.25</sub> Mn <sub>16.75</sub> Ga <sub>25</sub>	330	602	596	598	610
Ni <sub>59</sub> Mn <sub>16</sub> Ga <sub>25</sub>	315	623	610	625	635
Ni <sub>59.75</sub> Mn <sub>15.25</sub> Ga <sub>25</sub>	292	629	615	630	640

\*С учетом данных статей [97, 111, 141]

Таблица 3.6– Межкритические интервалы температур ТМП сплавов.

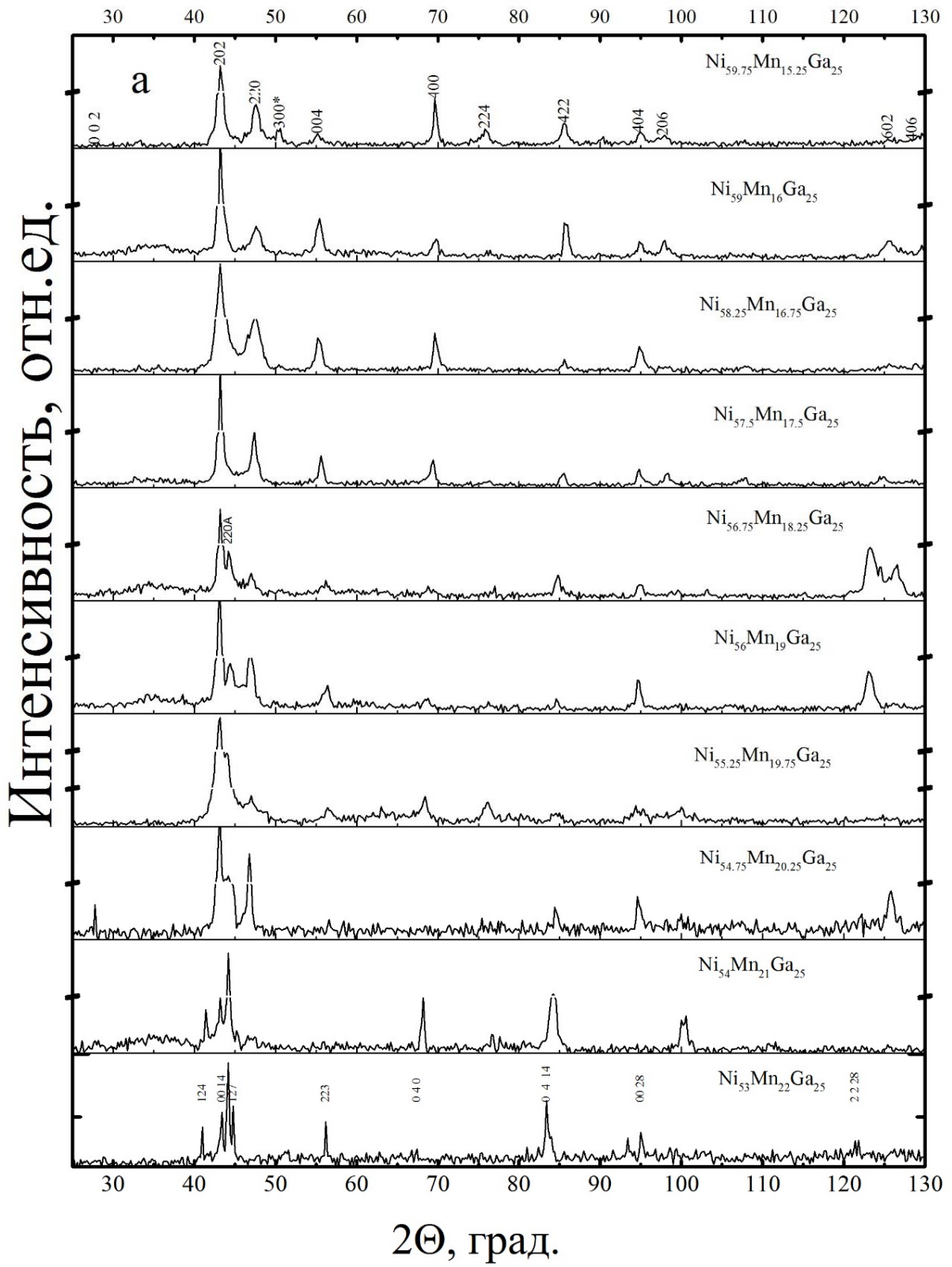
Состав	M <sub>s</sub> -M <sub>f</sub> , K	A <sub>s</sub> -M <sub>f</sub> , K	A <sub>f</sub> -M <sub>s</sub> , K	A <sub>f</sub> -A <sub>s</sub> , K	A <sub>f</sub> -M <sub>f</sub> , K	ΔT, K
Ni <sub>53</sub> Mn <sub>22</sub> Ga <sub>25</sub>	15	6	8	17	23	7
Ni <sub>54</sub> Mn <sub>21</sub> Ga <sub>25</sub>	4	1	1	4	5	1
Ni <sub>54.75</sub> Mn <sub>20.25</sub> Ga <sub>25</sub>	5	3	5	7	10	4
Ni <sub>55.25</sub> Mn <sub>19.75</sub> Ga <sub>25</sub>	2	4	4	2	6	4
Ni <sub>55.75</sub> Mn <sub>19.25</sub> Ga <sub>25</sub>	5	1	2	6	7	2
Ni <sub>56.75</sub> Mn <sub>18.25</sub> Ga <sub>25</sub>	4	1	6	9	10	4
Ni <sub>57.5</sub> Mn <sub>17.5</sub> Ga <sub>25</sub>	9	2	5	12	14	4
Ni <sub>58.25</sub> Mn <sub>16.75</sub> Ga <sub>25</sub>	6	2	8	12	14	5

Ni <sub>59</sub> Mn <sub>16</sub> Ga <sub>25</sub>	13	15	12	10	25	14
Ni <sub>59.75</sub> Mn <sub>15.25</sub> Ga <sub>25</sub>	14	15	11	10	25	13

Целью настоящего раздела является изучение влияния легирования никелем и марганцем в квазибинарных сплавах прецизионного состава Ni<sub>2</sub>MnGa-Ni<sub>3</sub>Ga на характеристические температуры фазовых переходов магнитного (температуру Кюри T<sub>c</sub>) и ТМП (температуры начала и конца прямого ТМП M<sub>s</sub> и M<sub>f</sub> и обратного A<sub>s</sub> и A<sub>f</sub>), их магнитную и кристаллическую структуру, фазовый состав и изменения электронных и магнитных свойств. Электронная концентрация, определяющая, в том числе, критические температуры обоих фазовых переходов, в исследуемых сплавах изменяется вследствие замещения атомов марганца, имеющих внешнюю оболочку 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup> атомами никеля с внешней оболочкой 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup> при сохранении содержания атомов галлия 4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup>. При этом предполагается возможность сохранения непрерывного ряда квазибинарных твердых L2<sub>1</sub>-растворов по типу Ni<sub>50</sub>(Ni Mn)<sub>25</sub>Ga<sub>25</sub>, что также является предметом настоящего исследования.

*3.2.1 Рентгеноструктурный фазовый анализ.* Из расшифровки данных РСФА сплавов системы Ni<sub>50+x</sub>Mn<sub>25-x</sub>Ga<sub>25</sub> в исходном состоянии можно сделать следующие выводы (рисунок 3.8 а). Сплавы с низкой концентрацией марганца при комнатной температуре (при Mn <20.25 ат.%) имеют структуру немодулированного тетрагонального мартенсита (2М), которую можно интерпретировать как ОЦТ с пространственной группой I4/mmm. Параметры решетки фаз сплавов и соответствующие объемы элементарной ячейки приведены в таблице 3.7.

Следует отметить, что более точно определить их значения затруднительно из-за уширения линий вследствие упругих искажений в сплавах. При этом рентгенограммы сплавов с пониженными концентрациями марганца 18.25 – 20.25 ат.%, полученные при комнатной температуре, по данным расшифровки имели двухфазную структуру немодулированного (2М) мартенсита и аустенита, поскольку температура ТМП этих сплавов ниже. На рисунке 3.8 б на примере сплава Ni<sub>55.25</sub>Mn<sub>19.75</sub>Ga<sub>25</sub> показаны типичные рентгеновские дифрактограммы при комнатной температуре и при нагреве до 376К. В сплавах с концентрацией Mn 21 и 22 ат. % появляются также сверхструктурные рефлексы длиннопериодного мартенсита (см. рисунок 3.8а). Рентгенограммы ряда сплавов (при Mn >18.25%), полученные при отрицательных температурах, допускали, как и стехиометрическое соединение Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>25</sub>, индентификацию структуры в рамках как длиннопериодного 14М-мартенсита, так и немодулированного 2М-мартенсита. Спад температуры ТМП параллельно с концентрацией никеля ведет к уменьшению степени тетрагональности, а следовательно к уменьшению дисторсии решетки (с/а-1).





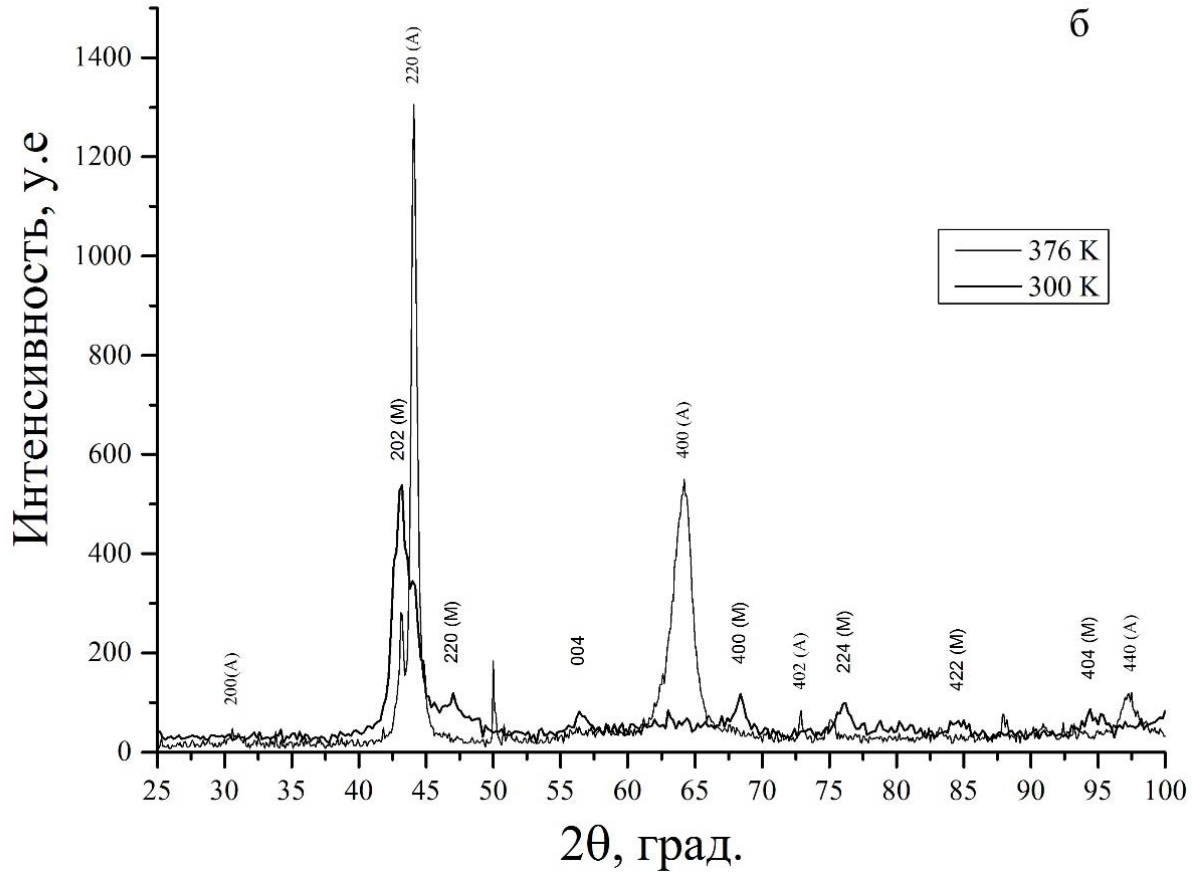


Рисунок 3.8– Рентгенограммы литых сплавов  $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$  (а), рентгеновские профили сплава  $\text{Ni}_{55.25}\text{Mn}_{19.75}\text{Ga}_{25}$  при комнатной температуре в мартенситном состоянии и при нагреве в аустенитном (б).

Таблица 3.7– Параметры решетки  $L_{21}$  аустенита, 2М и 14М-мартенсита, их степень тетрагональности в сплавах системы  $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ .

Состав	Мартенсит				$L_{21}$	$c/a; 7b/c\sqrt{2}$
	a, нм	b, нм	c, нм	$\beta, ^\circ$	a, нм	
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$	0.555	0.555	0.670	90	0.5796	1.21
$\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{25}$	0.4142	0.556	2.953	90	0.5796	0.93
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$	0.4232	0.550	2.937	93.3	0.5796	0.93
$\text{Ni}_{54.75}\text{Mn}_{20.25}\text{Ga}_{25}$	0.549	0.549	0.648	90	0.5796	1.18
$\text{Ni}_{55.25}\text{Mn}_{19.75}\text{Ga}_{25}$	0.548	0.548	0.653	90	0.5796	1.19
$\text{Ni}_{56.75}\text{Mn}_{18.25}\text{Ga}_{25}$	0.546	0.546	0.653	90	0.5796	1.20

$\text{Ni}_{57.5}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}$	0.5417	0.5417	0.660	90	0.5796	1.22
$\text{Ni}_{58.25}\text{Mn}_{16.75}\text{Ga}_{25}$	0.543	0.543	0.663	90	0.5796	1.22
$\text{Ni}_{59}\text{Mn}_{16}\text{Ga}_{25}$	0.543	0.543	0.663	90	0.5796	1.22
$\text{Ni}_{59.75}\text{Mn}_{15.25}\text{Ga}_{25}$	0.543	0.543	0.663	90	0.5796	1.22

3.2.2 Особенности микроструктуры сплавов. Из данных ОМ и РЭМ следует, что образцы всех литых сплавов после гомогенизации имели поликристаллическую зёрненную микроструктуру с достаточно большим разбросом размеров зерен (50-500 мкм). По результатам аттестации элементного состава посредством рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа для дальнейшего изучения были отобраны сплавы, химический состав которых соответствовал вышеуказанному, а отклонения концентрации галлия от 25 ат.% не превышали 0.25 ат.%.

Исследования показали, что в мартенсит сплавов всегда имеет мультипакетную морфологию, пакеты которых состоят из пластинчатых попарнодвойникованных первичных кристаллов (рисунок 3.9).

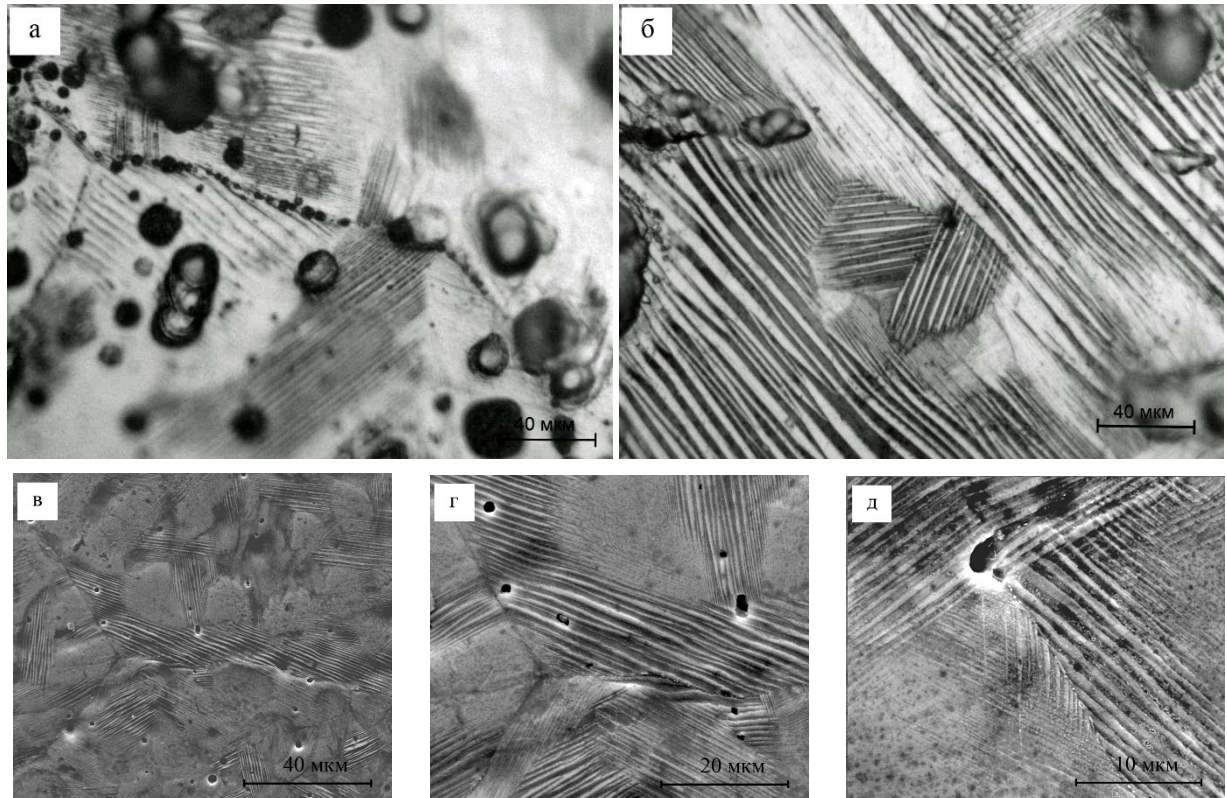


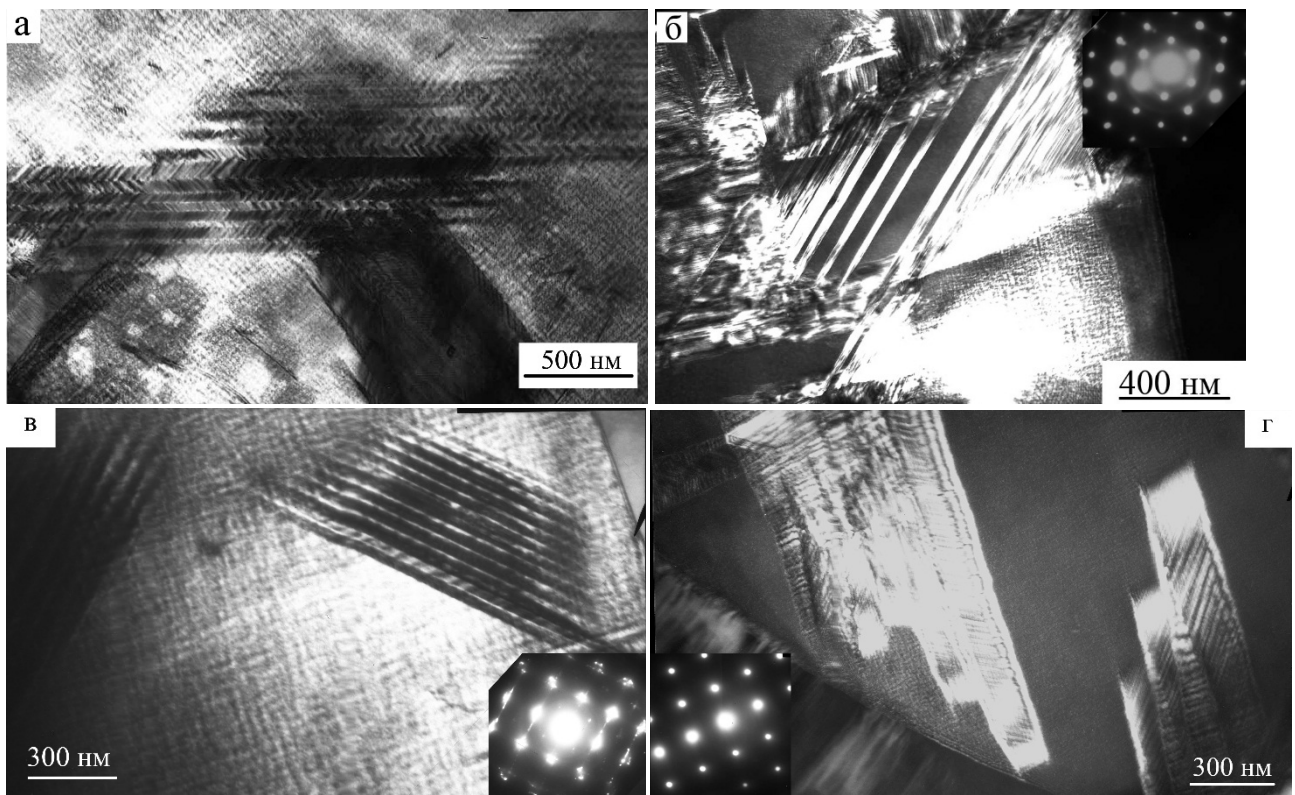
Рисунок 3.9 – ОМ изображения сплавов  $\text{Ni}_{53.5}\text{Mn}_{21.5}\text{Ga}_{25}$  (а) и  $\text{Ni}_{54.5}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25}$  (б) в мартенситном состоянии и РЭМ изображения сплава  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$  в аустенит-мартенситном состоянии (видно формирование различных вариантов двойникования в одном аустенитном зерне) (в, г, д).

Их внутренняя субструктура, в соответствии с данными ПЭМ, характеризуется наличием тонких вторичных нанодвойников (рисунок 3.10). Для сплавов с умеренно пониженным содержанием марганца на микроэлектроннограммах, как правило, наблюдались присущие 10М-мартенситу более слабые экстрарефлексы, расположенные на расстояниях, составляющих  $1/5$  от расстояний между основными рефlekсами (рисунок 3.10 д, е). При этом в остаточном L2<sub>1</sub>-аустените наблюдался твидовый предмартенситный контраст (см. рисунок 3.10 а-г).

После охлаждения в ПЭМ можно было увидеть, что в условиях неизменности морфологического вида и тонкой структуры сформировавшегося мартенсита на микроэлектроннограммах появилась система экстрарефлексов типа  $1/7$  от 14М-мартенсита (см. рисунок 3.10 ж-к). Эти результаты согласуются с рентгенодифрактометрическими результатами, полученными на данных сплавах.

Анализируя более подробно типичные, подобные представленным на рисунке 3.10 электрономикроскопические изображения, следует отметить еще одну важную особенность. В ПЭМ-исследованиях систематически обнаруживались тонкие прослойки бездефектных кристаллов немодулированного тетрагонального 2М-мартенсита (см. рисунок 3.10). Здесь важно подчеркнуть, что наличие двухфазной аустенит-мартенситной и мартенсит-мартенситной структуры (10М + 2М), а затем (14М + 2М) обнаруживается в сплавах с определенным содержанием Mn (см. рисунок 3.10).

На рисунках 3.11, 3.12 также приведены микроструктуры и микроэлектроннограммы с диффузным рассеянием, полученные методом ПЭМ в предмартенситном состоянии сплавов.



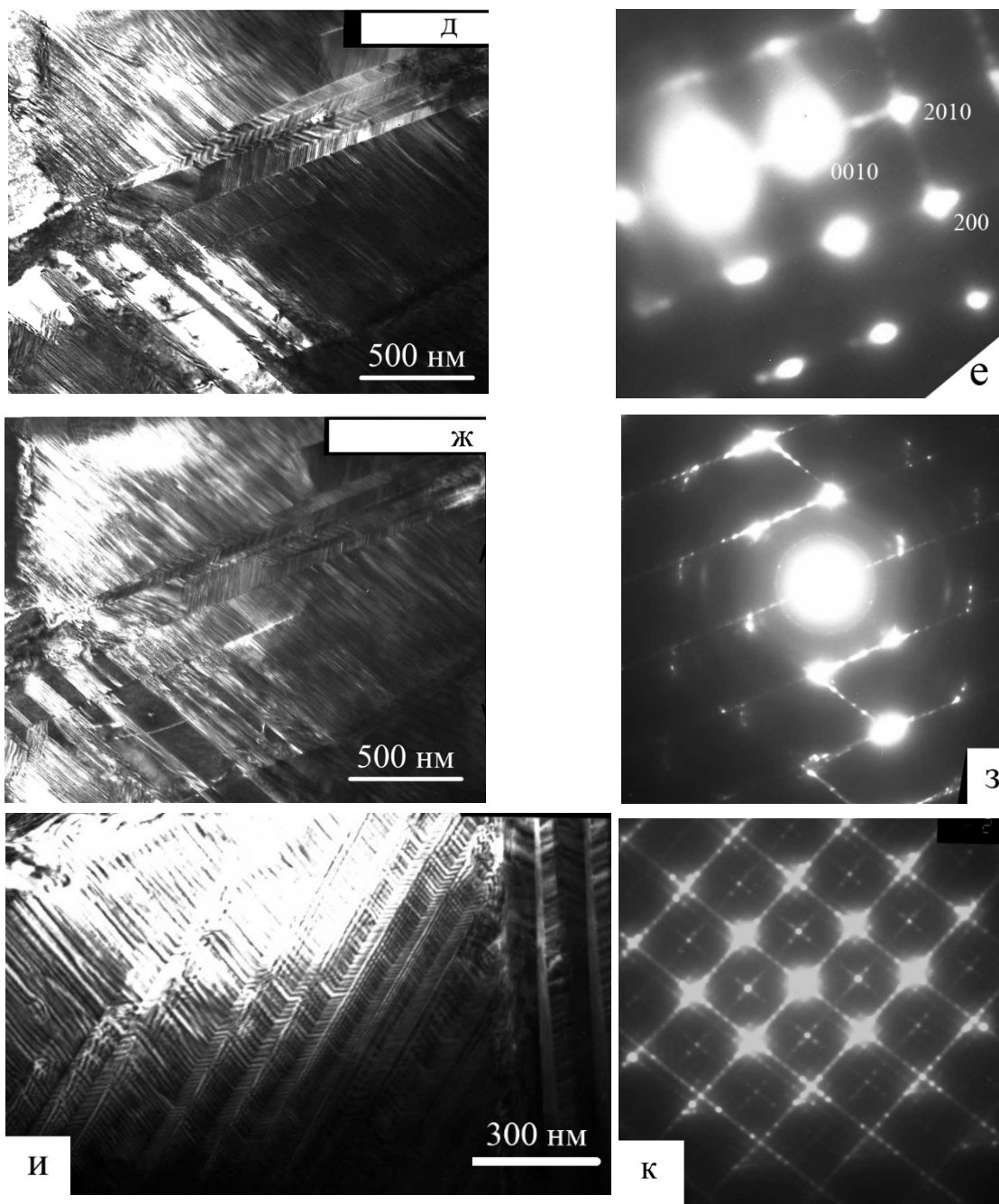


Рисунок 3.10– ПЭМ изображения полученные, при комнатной (а-г) и более низкой (ж – к) температурах в сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  (а – з) и  $\text{Ni}_{55.25}\text{Mn}_{19.75}\text{Ga}_{25}$  (и – к).

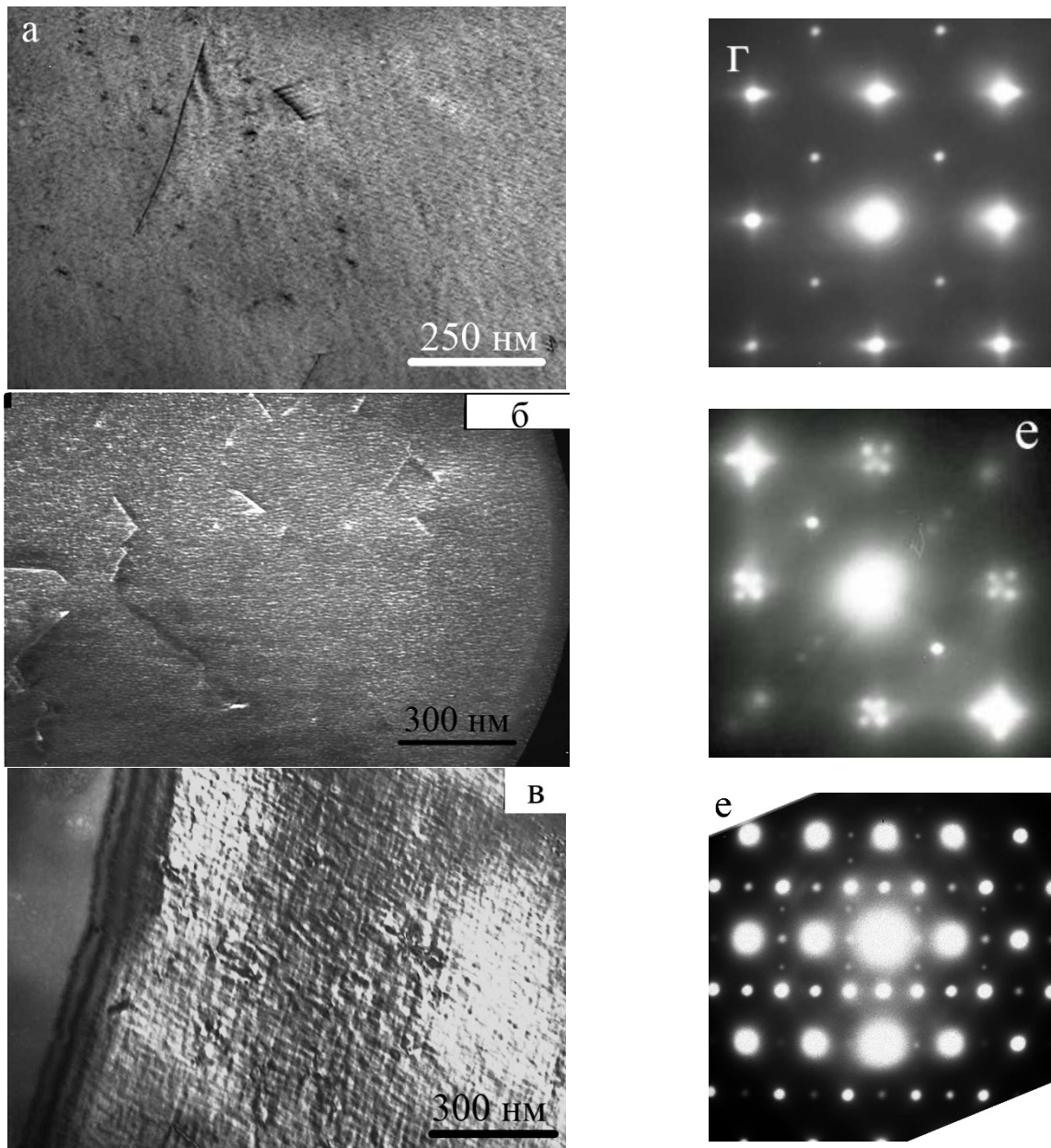
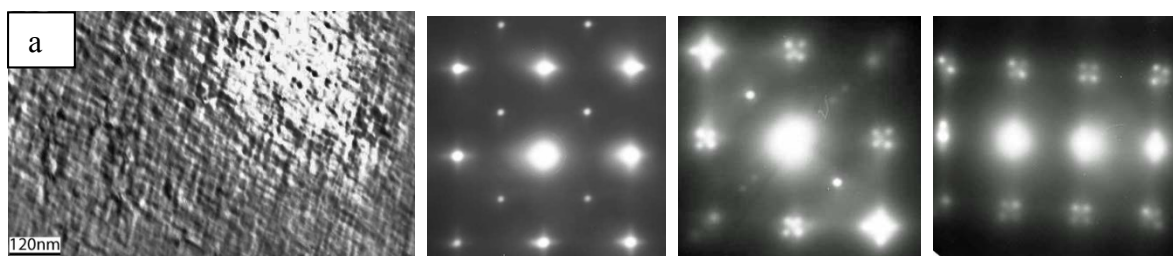


Рисунок 3.11– ПЭМ изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  (а,б,г,д) и  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{25}$  (в, е) в предмартенситном состоянии и соответствующие им микроэлектронogramмы.



Ось зоны [001] (а) Поворот по [110] Поворот по [100]

Рисунок 3.12– ПЭМ изображения твидового предмартенситного контраста сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  и соответствующие им микроэлектронogramмы при нагреве и наклоне в колонне микроскопа.

*3.2.3 Магнитные свойства сплавов.* Как известно, используя электрические и магнитные измерения, для данных сплавов возможно весьма точно установить критические температуры  $T_c$  магнитного перехода и  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  и  $A_f$ , прямого и обратного ТМП по характерным перегибам температурных кривых и гистерезисным эффектам при измерениях по термоциклу «нагрев – охлаждение» (см. например, рисунок. 3.13). С учетом результатов всех выполненных экспериментов и известных литературных данных нами была построена уточненная сводная фазовая диаграмма магнитных и мартенситных переходов в исследованных сплавах  $Ni_{75-x}Mn_xGa_{25}$  ( $15.25 \leq x \leq 25$ ) и  $Ni_{50}Mn_xGa_{50-x}$  ( $25 \leq x \leq 31$ ) (рисунок 3.14). Видно, что все изученные сплавы по характеру и последовательности фазовых переходов разбиваются на три большие группы: I. Сплавы, которые при охлаждении испытывают вначале ферромагнитный переход, а затем ТМП с образованием мартенсита 10М, 14М, 2М; II. Сплавы, в которых предшествует образованию ферромагнитной фазы с формированием парамагнитного немодулированного мартенсита 2М; III. Сплавы двух групп с различным содержанием Mn в пределах 18-20 ат. % и 30-31 ат. %, для которых имеет место совпадение критических температур магнитного и мартенситного фазовых переходов. В этом случае нарушается немонотонное снижение  $T_c$  и повышение мартенситных точек (обнаруживаемое по двум изломам на концентрационных зависимостях, приходящихся на интервал электронных концентраций 7.64-7.70; 7.70-7.75). Для данной области концентраций сплавов при доминировании 10М (и затем 14М) мартенсита характерно наличие и немодулированного 2М–мартенсита. Поэтому на зависимости  $c/a$  от концентрации  $x$  изменяющихся легирующих элементов Ni и Mn появляется так называемый "скачок" степени тетрагональности. Фактически же происходит концентрационно зависящая смена типа структуры мартенситной фазы от орторомбической длиннопериодной 10М, затем 14М к немодулированной тетрагональной 2М через область двухфазности. Для длиннопериодных 10М и 14М фаз параметр  $c/a$  является скорее эффективным и вряд ли точно отражает реальную анизотропию их решетки. На рисунке 3.15 показано положение исследованных квазибинарных разрезов на тройной диаграмме магнитных и мартенситных переходов исследуемых сплавов. Обращает на себя внимание, что она качественно согласуется с известными данными.

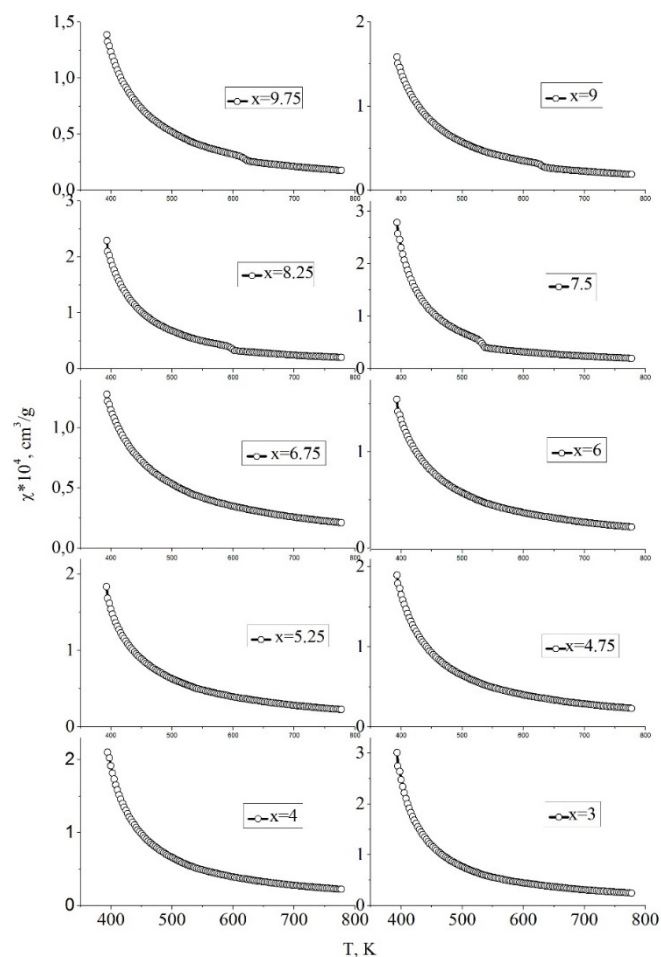


Рисунок 3.13 – Температурные зависимости парамагнитной восприимчивости сплавов  $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ .

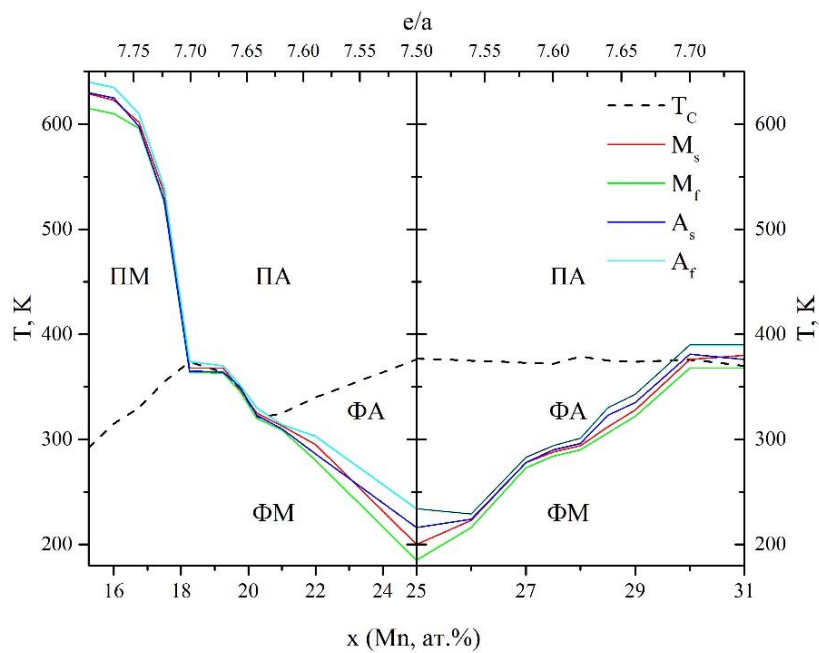


Рисунок 3.14 – Сводная диаграмма магнитных и мартенситных переходов сплавов систем  $\text{Ni}_{75-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_{25}$  и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_x\text{Ga}_{50-x}$ . Обозначены фазовые поля парамагнитных (П) и ферромагнитных (Ф) состояний аустенита (А) и мартенсита (М).

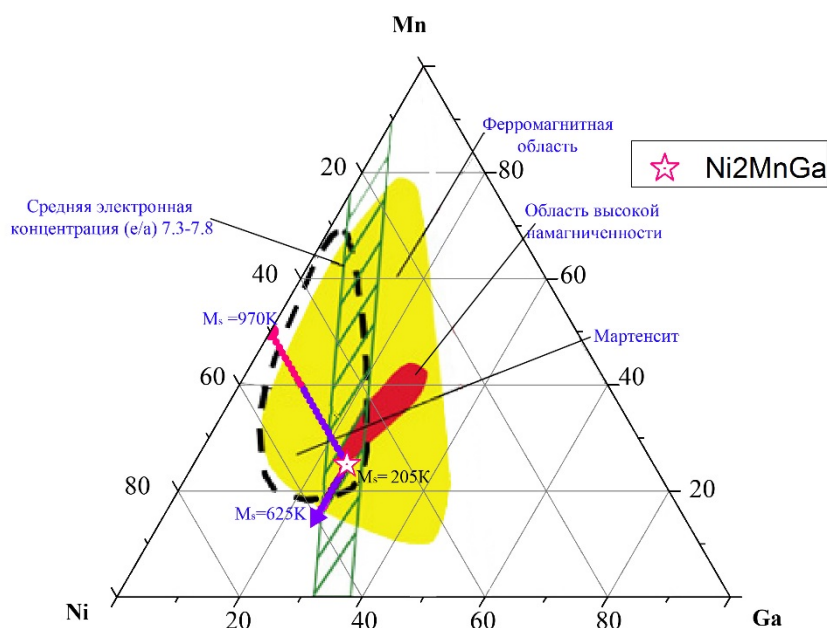


Рисунок 3.15 – Диаграмма магнитных и мартенситных переходов сплавов системы  $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$  [136]. Обозначены фазовые поля парамагнитных (П) и ферромагнитных (Ф) состояний аустенита (А) и мартенсита (М) и концентрационная зависимость степени тетрагональности. Стрелками показаны исследованные в настоящей работе квазибинарные разрезы.

### Выводы к 3 главе

Таким образом, при проведении в данной главе систематических исследований влияния легирования в трехкомпонентной системе Ni-Mn-Ga были получены следующие новые результаты:

1. Определены для сплавов квазибинарного разреза NiMn-NiGa и  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25} - Ni_{75}Ga_{25}$  полные температурно-концентрационные зависимости фазовых магнитных и термоупругих мартенситных превращений. Установлены типы кристаллических решеток аустенита и мартенситных фаз 2M, 14M и 10M. Вычислены параметры их структуры, измерены температуры магнитных и мартенситных превращений в широком диапазоне химических составов.

2. Показано, что в зависимости от химического состава по никелю и марганцу и, соответственно, средней электронной концентрации в сплавах Гейслера имеет место температурно-концентрационный фазовый переход от сплавов с длиннопериодной мартенситной структурой (10M, 14M) к сплавам с немодулированной тетрагональной (2M) структурой в сплавах системы  $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$  при  $e/a \geq 7.7$ ,  $Ni \geq 57$  ат.%. Сплавы системы  $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$  с концентрациями (при  $e/a = 7.5 - 7.7$ ,  $Ni < 57$  ат.%) в мартенситном состоянии характеризуются наличием всех типов мартенсита, модулированного 10M и 14M и



тетрагонального 2М, с преобладанием первого типа. В этом случае температуры начала прямого и конца обратного ТМП близки к температуре Кюри (при  $e/a \sim 7.6-7.7$ ) или ее ниже (при  $e/a = 7.5 - 7.6$ ).

3. Для сплавов системы  $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$  промежуточная область концентрации, в которой мартенситы 10М, 14М и 2М последовательно образуются, составляет ( $e/a = 7.5 - 7.75$ ,  $Mn = 25-31$  ат.%). При этом близки температуры ТМП и Кюри при  $e/a \sim 7.7-7.75$ . Таким образом, корреляция  $e/a$  и температур ТМП подтверждается только на качественном уровне.

4. Электронномикроскопически установлено, что мартенсит во всех сплавах имеет преимущественную морфологию в виде пакетно-пирамидальной иерархии тонких пластинчатых и когерентных кристаллов с плоскими границами габитусов, близкими  $\{110\}L_{21}$ , внутренне двойникованных по системам двойнивающего сдвига, близким к мягкой моде  $\{011\}\langle 01-1 \rangle L_{21}$ , что при их взаимно ортогональной ориентации обеспечивает термоупругую аккомодацию.

Результаты, представленные в главе 3, опубликованы в работах [А2, А4, А7, А10].

#### 4 ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ МЕДЬЮ И КОБАЛЬТОМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$

В данной главе впервые комплексно изучается влияние многокомпонентного легирования сплавов Гейслера системы  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  медью, кобальтом или обоими элементами на их фазовый состав, ТМП и физические свойства.

В качестве базового для создания четырех-пятикомпонентных сплавов был выбран тройной сплав, близкий по составу к номинальному  $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ , который легировали немагнитной медью (1, 2 ат.%) путем замещения атомов слабомагнитного никеля-  $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ , или легировали сильномагнитным кобальтом за счет никеля (с содержанием Co  $x=0, 1, 2, 3, 10$  ат.%) -  $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ . Кроме того, при содержании меди (0-1 ат. %) варьировали концентрацию кобальта и марганца при разных концентрациях галлия (от 20.5 до 23.5 ат.%) (таблицы 4.1 – 4.5). При этом изменяются электронная концентрация  $e/a$ , параметры кристаллической и магнитной структур сплавов. Критические температуры ТМП, интервалы между ними и гистерезис  $\Delta T$  ( $\Delta T = \{(A_f + A_s) - (M_s + M_f)\}/2$ ) были определены по данным  $\chi(T)$  и  $\rho(T)$  (см. таблицы 4.1-4.5).

Таблица 4.1– Химический состав и свойства сплавов  $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ .

Состав, ат %					Температура ТМП, К				
Ni	Cu	Mn	Ga	e/a	T <sub>c</sub>	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>
50	0	28.5	21.5	7.64	372	310	306	321	330
49	1	28.5	21.5	7.65	367	318	312	324	331
48	2	28.5	21.5	7.66	378	228	209	217	234

Таблица 4.2– Химический состав и свойства сплавов  $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ .

Состав, ат %					Температура ТМП, К				
Ni	Co	Mn	Ga	e/a	T <sub>c</sub>	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>
50	0	28.5	21.5	7.64	372	310	306	321	330
49	1	28.5	21.5	7.63	380	309	28.56	310	320
48	2	28.5	21.5	7.62	394	283	258	271	291
47	3	28.5	21.5	7.61	406	229	214	224	237
40	10	28.5	21.5	7.54	497	-	-	6	7

Таблица 4.3– Химический состав и свойства сплавов  $Ni_{49}Cu_1Co_xMn_{28.5-x}Ga_{21.5}$ .

Состав, ат %						Температура ТМП, К				
Ni	Co	Cu	Mn	Ga	e/a	T <sub>c</sub>	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>
49	0	1	28.5	21.5	7.65	366	318	310	324	328
49	2	1	26.5	21.5	7.69	368	332	319	331	343
49	3	1	25.5	21.5	7.71	385	372	348	363	387
49	4	1	24.5	21.5	7.73	349	350	331	339	357

Таблица 4.4– Химический состав и свойства сплавов  $Ni_{49}Cu_1Co_xMn_{30-x}Ga_{20}$ .

Состав, ат %						Температура ТМП, К				
Ni	Co	Cu	Mn	Ga	e/a	T <sub>c</sub>	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>
49	0	1	30	20	7.71	373	286	277	268	274
49	1	1	29	20	7.73	373	368	339	373	382
49	2	1	28	20	7.75	390	366	351	373	392
49	3	1	27	20	7.77	323	-	-	-	-
49	4	1	26	20	7.79	285	-	-	-	-
49	5	1	25	20	7.81	273	272	252	239	274

Таблица 4.5– Химический состав и свойства сплавов  $Ni_{48}Co_xMn_{26.5}Ga_{25.5-x}$ .

Состав, ат %					Температура ТМП, К				
Ni	Co	Mn	Ga	e/a	T <sub>c</sub>	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>
48	2	26.5	23.5	7.54	399	228	214	230	238
48	3	26.5	22.5	7.60	384	309	262	269	319
48	4	26.5	21.5	7.66	404	318	273	284	325
48	5	26.5	20.5	7.72	411	405	380	389	406

#### 4.1 Сплавы системы $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$

4.1.1 Рентгеноструктурный анализ. РСФА показал, что сплавы с добавлением меди 2 ат. % в исходном литом состоянии после гомогенизации при комнатной температуре имели атомноупорядоченную по типу L2<sub>1</sub> структуру (рисунок 4.1). Сплав с 1% меди находится в двухфазном состоянии аустенита и мартенсита. Параметры мартенсита были рассчитаны в тетрагональной нотации с степенью тетрагональности  $c/a = 0.933$ . В качестве избыточной фазы во всех сплавах могут присутствовать включения оксидов марганца (~3 масс. %).

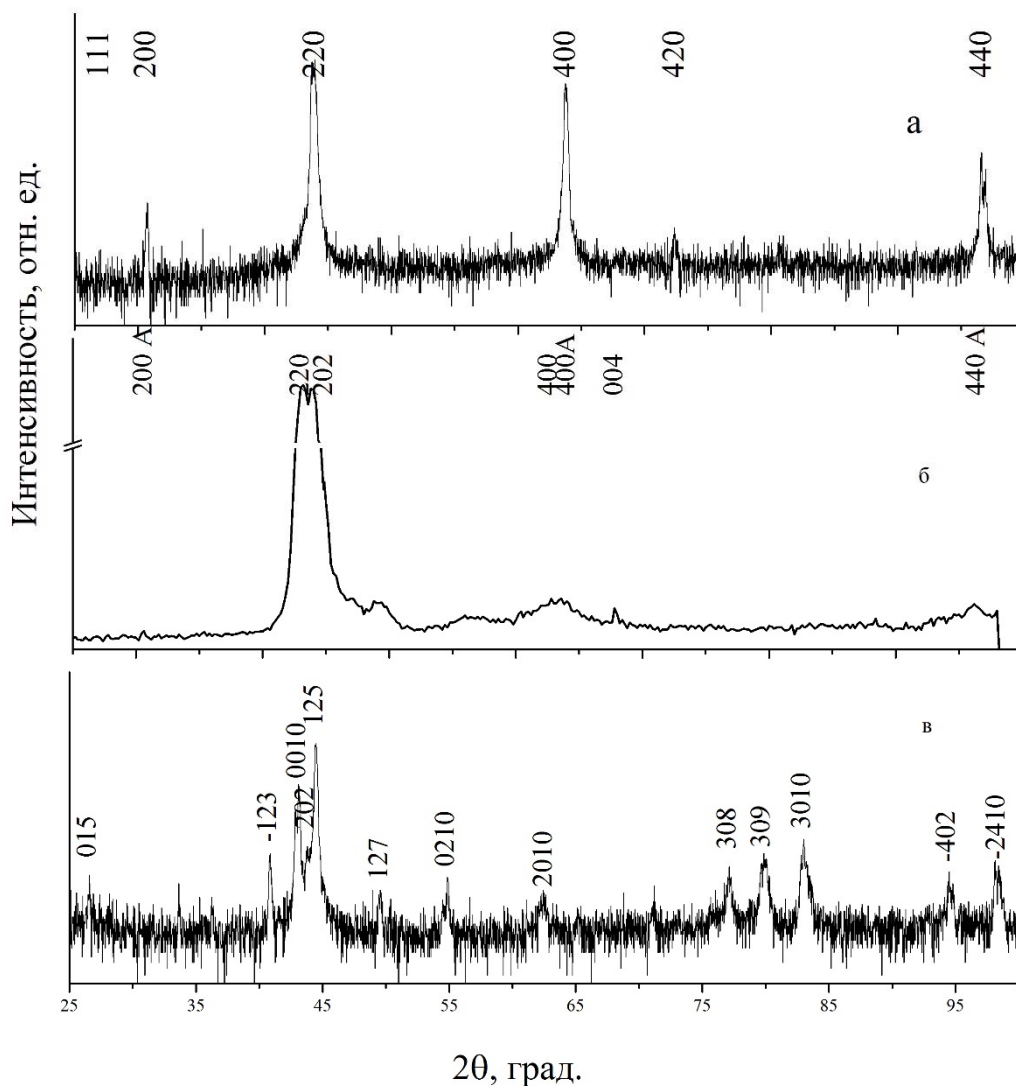


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы литых сплавов  $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$  в состоянии: L2<sub>1</sub> аустенита при комнатной температуре  $x=2$ , с параметром решетки-  $a=0.5847$  нм (а);  $x=1$ , в двухфазном состоянии аустенита L2<sub>1</sub> с параметром решетки-  $a=0.5846$  нм и немодулированного мартенсита - $a=0.5923$  нм,  $c=0.5528$  нм (б);  $x=0$ , модулированного 10М –мартенсита с параметрами-  $a=0.4219$  нм,  $b=0.579$  нм,  $c=20.995$  нм,  $\beta=90.3^\circ$  (в).

4.1.2 Особенности микроструктуры сплавов  $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$  Микроструктура литых сплавов по результатам РЭМ характеризовалась радиальной ориентированностью анизотропных по форме зерен шириной до 200 мкм, а в основном 50-100 мкм, и длиной 500-1000 мкм, переходящих в центре слитка в равноосные зерна с размером 50-100 мкм (рисунок 4.2). При комнатной температуре тройной сплав с содержанием 21.5 ат. % Ga и четверной с содержанием 1 ат.% Cu находились в мартенситном состоянии. В сплаве, легированном 2 ат. % меди, ТМП происходило при существенно более низких температурах (228-209 К) (см. таблицу 4.1). Типичной для образующегося мартенсита также является пакетная морфология пластинчатых попарно двойниково-ориентированных первичных кристаллов (рисунок 4.2г). Их внутренняя субструктура отличается наличием тонких вторичных микродвойников и дефектов упаковки по

той же системе сдвига  $\{101\}\langle 10\bar{1}\rangle$  L2<sub>1</sub>-аустенита (рисунок 4.3 а, в). Появление на микроэлектроннограммах тонкодвойникованного мартенсита экстра-рефлексов на эквидистантных расстояниях, составляющих 1/5, а затем при дальнейшем охлаждении на 1/7 от расстояния между основными структурными рефлексами характеризует длиннопериодные наноструктурированные мартенситные фазы 10М или 14М, соответственно (рисунки 4.3 б, г).

Можно также отметить, что при комнатной температуре тройной сплав с 21.5 ат.% Ga находится в аустенитно-мартенситном состоянии, поэтому на ПЭМ изображениях можно наблюдать твидовый контраст в метастабильном L2<sub>1</sub>-аустените и предмартенситные диффузные эффекты на микроэлектроннограммах, а не только сателлиты от 10М мартенсита (см. рисунок 4.3а, б).

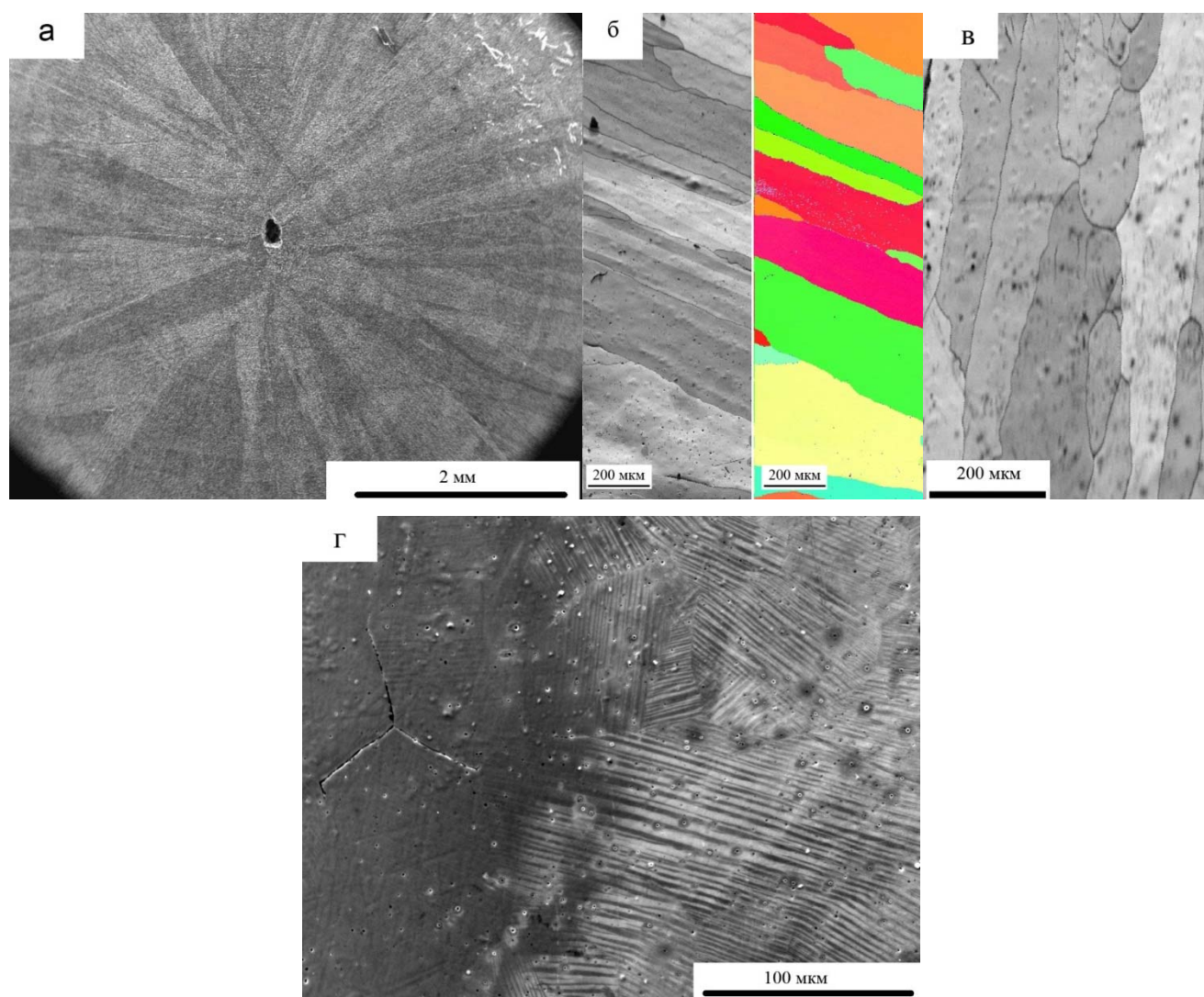


Рисунок 4.2 – РЭМ литых сплавов в состоянии аустенита L2<sub>1</sub> сплава Ni<sub>48</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>28.5</sub>Ga<sub>21.5</sub> (а-в) и мартенсита сплава Ni<sub>50</sub>Mn<sub>28.5</sub>Ga<sub>21.5</sub> (г).

По данным электронной микроскопии при охлаждении или нагреве второе межмартенситное превращение 10М $\leftrightarrow$ 14М, являясь по своей природе адаптивным, происходит

*in situ* и практически не приводит к изменению микроморфологии и кристаллографической ориентации мартенситных кристаллов. При этом в кристаллах практически изменяется только длиннопериодная модуляция укладки базисных плоскостей в обозначении Жданова от  $(3\bar{2})$  к  $(5\bar{2})$  по типу фазовых переходов второго рода. Поэтому в измерениях физических свойств эти межмартенситные превращения могут не идентифицироваться, за исключением прямых структурных дифракционных исследований. Таким образом, все сплавы испытывают при охлаждении прямые ступенчатые ТМП  $L2_1 \rightarrow 10M \rightarrow 14M$ , а при последующем нагреве  $14M \rightarrow 10M \rightarrow L2_1$ .

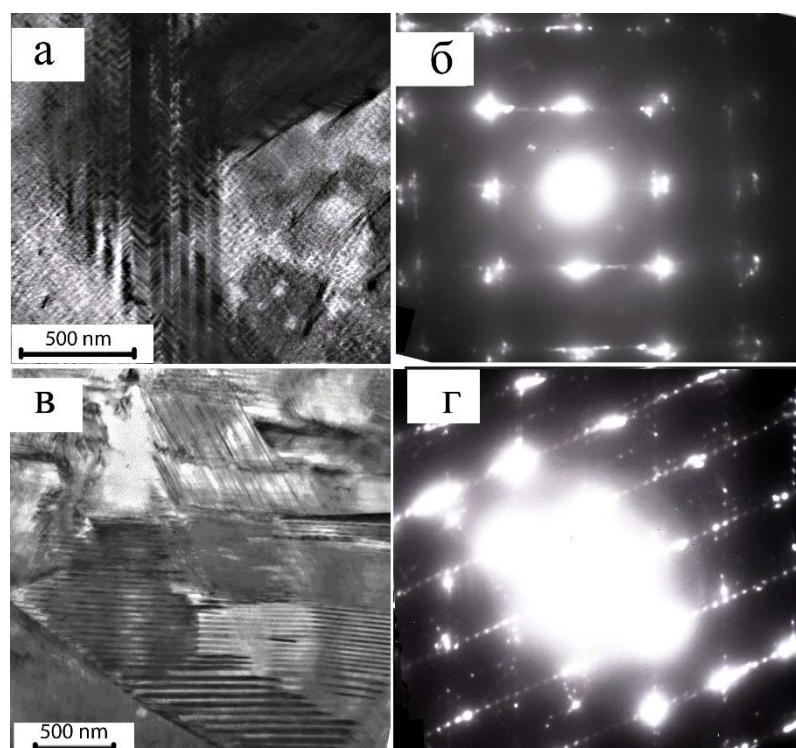


Рисунок 4.3– ПЭМ изображения (а, в) и соответствующие микроэлектронogramмы (б, г) пакетного 10М- (а, б температура съемки – комнатная) и 14М-мартенсита (в, г) температура съемки – 220 К) сплава  $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ .

**4.1.3 Магнитные свойства.** Результаты измерений магнитных свойств исследованных сплавов стехиометрического  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  и нестехиометрических  $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$  приведены на рисунке 4.4. Из рисунка 4.4 видно, что в слабых, при  $H=80$  кА/м, и в сильных, при  $H=4$  МА/м, магнитных полях при понижении температуры от точки Кюри  $T_C$  этих сплавов наблюдается обычный для фазовых магнитных переходов второго рода рост намагниченности  $M(T)$ . Происходящее при дальнейшем охлаждении фазовое структурное превращение аустенитной  $L2_1$ -фазы в мартенситную фазу в сильных магнитных полях приводит к возрастанию величины  $M(T)$  практически скачком. При охлаждении в слабых магнитных полях  $M_s$  определяется по резкому снижению  $M(T)$ , а при нагреве  $A_s$  напротив, фиксируется по увеличению намагниченности, выявляя температурный гистерезис ТМП.

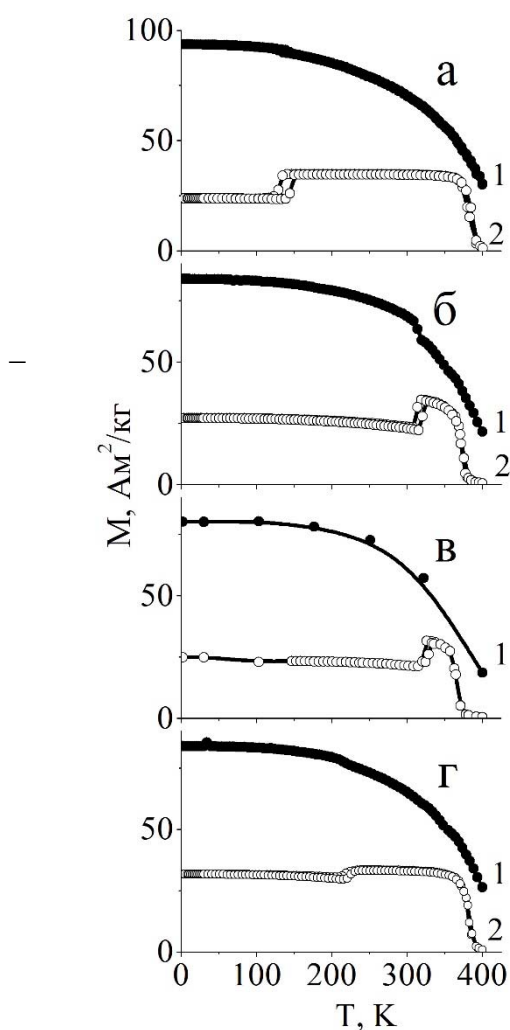


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$ , измеренные при  $H=80$  кА/м (кривые 1) и при  $H=4$  МА/м (кривые 2) для сплавов: а  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , б –  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ , в –  $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ , г –  $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ .

Отклонение химического состава сплава от стехиометрического  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  в результате замены атомов галлия, имеющих внешнюю электронную оболочку  $4s^24p^1$ , на атомы марганца с внешней оболочкой  $3d^54s^2$  приводит к достаточно сильному росту электронной концентрации (на величину  $\Delta e/a=0.16$ ). Соответственно, температуры ТМП увеличиваются примерно на 100 К. Существенно более слабым ростом величины  $e/a$  сопровождается легирование в умеренных концентрациях нестехиометрического сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  атомами меди, имеющими внешнюю электронную оболочку  $3d^{10}4s^1$ , взамен атомов никеля с внешней оболочкой  $3d^84s^2$ . Однако, в этом случае наблюдается заметное разнонаправленное изменение температур ТМП, незначительное увеличение при легировании 1 ат. % Cu и, напротив, заметное снижение – при 2 ат. % Cu (таблица 4.1, рисунок 4.4). Следует также отметить, что гистерезис свойств, фиксируемый из-за различия температур прямого и обратного ТМП, типичный для фазовых переходов первого рода, несколько уменьшается с ростом абсолютной величины данных температур.

4.1.4 *Электрические свойства.* Как видно из рисунка 4.5, электросопротивление  $\rho(T)$  исследованных сплавов вблизи температур мартенситного и магнитного фазовых переходов имеют характерные особенности: излом на кривой  $\rho(T)$  при  $T_c$  и аномалию  $\rho(T)$  в виде скачка с гистерезисом в окрестности температур прямого и обратного ТМП, имеющих разные значения. Кроме того, для всех сплавов (особенно легированных медью) при нагреве до высоких температур (800 К) и последующем охлаждении наблюдается гистерезис  $\rho(T)$  в широком интервале температур ниже 600 К. Это, по-видимому, обусловлено некоторым повышением степени дальнего атомного порядка  $L2_1$ -матрицы, а возможно, и ее распадом (особенно в сплаве с 2 ат. % Cu) в легированных нестехиометрических сплавах вследствие дополнительного отжига образцов [58].

Общий вид зависимостей  $\rho(T)$  согласуется с теми, которые наблюдались ранее для сплавов как стехиометрического, так и нестехиометрического составов (см., например, [6-16] и литературу в них).

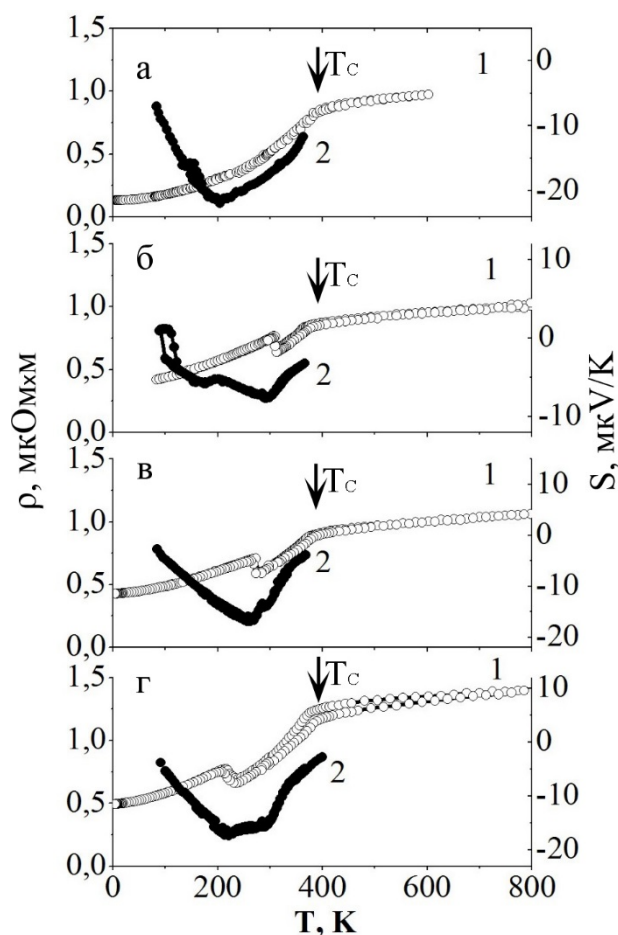


Рисунок 4.5– Температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  (кривые 1) и термоЭДС  $S(T)$  (кривые 2) для сплавов: а –  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , б –  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ , в –  $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ , г –  $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ .

Отличие, пожалуй, заключается только в том, что в сплаве стехиометрического состава при температурах ТМП в интервале 200-215 К (см. рисунок 4.5) на кривой  $\rho(T)$  мы не обнаруживаем заметной аномалии. Наблюдаемое при температурах несколько выше  $T_c$



отклонение  $\rho(T)$  от линейного с температурой хода может быть связано с предпереходными явлениями.

4.1.5 *Тепловое расширение.* Тепловые свойства (относительное удлинение  $\Delta L/L$  и КТР  $\alpha$ ) исследованных сплавов приведены на рисунке 4.6. Видно, что вблизи точки Кюри только в стехиометрическом сплаве  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  на зависимостях  $\Delta L/L(T)$  и  $\alpha(T)$  имеются особенности, характерные для фазовых переходов второго рода. Для сплавов

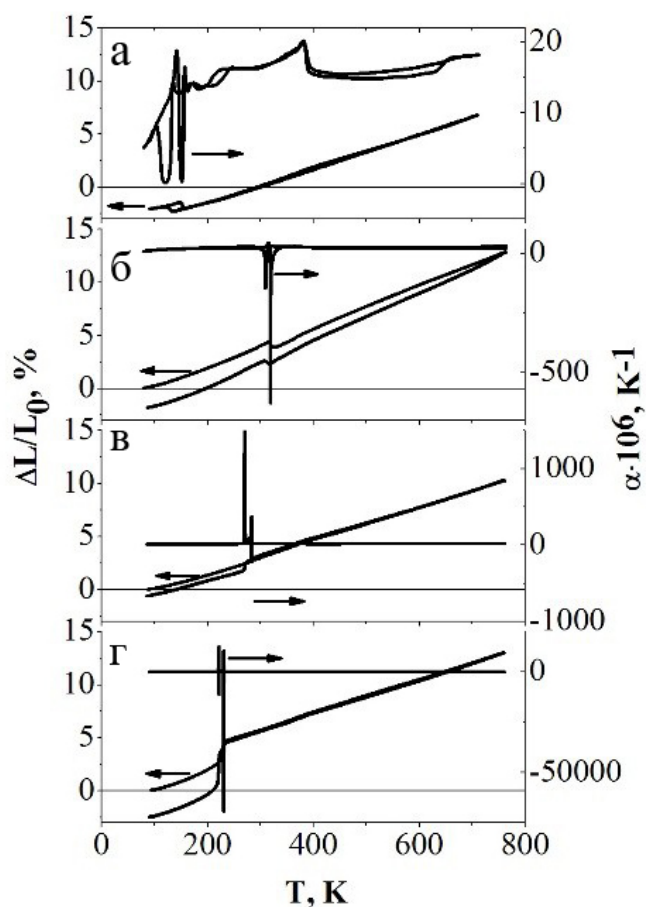


Рисунок 4.6 – Относительное удлинение  $\Delta L/L$  и коэффициент теплового расширения  $\alpha$  для сплавов: а –  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , б –  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  в –  $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ , г –  $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ . Стрелки указывают оси ординат.

нестехиометрических составов температуры  $T_c$  по поведению кривых  $\Delta L/L(T)$  и  $\alpha(T)$  практически не выявляются. В то же время измеренные тепловые свойства для всех сплавов имеют ярко выраженные особенности с гистерезисом на кривых  $\Delta L/L(T)$  и  $\alpha(T)$  в области температур ТМП. Причем, для сплавов нестехиометрического состава структурные изменения настолько велики, что приводят к частично некомпенсируемому удлинению образцов при обратном ходе температуры. В области высоких температур ( $T > [M_s, A_s \text{ и } T_c]$ ) для ряда сплавов наблюдается температурный гистерезис, связанный с дополнительным атомным упорядочением образцов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в изученных сплавах как при отклонении от стехиометрического состава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  в нестехиометрическом сплаве  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ , так и при замене в нем атомов никеля медью при различных температурах происходят при охлаждении прямые ступенчатые ТМП  $\text{L}_{21} \rightarrow 10\text{M} \rightarrow 14\text{M}$ , а при нагреве обратные ТМП  $14\text{M} \rightarrow 10\text{M} \rightarrow \text{L}_{21}$ .

Фиксируемое изменение температур ТМП при их сравнении для стехиометрического сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , нестехиометрического  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  и легированного 1 ат.% Cu  $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  в целом коррелирует с изменением электронной концентрации  $e/a$ . Легирование сплава  $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  медью в концентрации 2 ат.% слабо влияет на величины удельной электронной концентрации и спонтанной намагниченности, но несколько изменяет температуру Кюри и резко снижает температуры ТМП. При этом увеличение температур ТМП сопровождается некоторым уменьшением гистерезиса температур прямого и обратного ТМП. Необычное, не согласующееся на первый взгляд, с величиной  $e/a$  снижение критических температур ТМП, по нашему мнению, вызвано изменением химического состава  $\text{L}_{21}$ -матрицы вследствие ее распада с выделением обогащенных медью и, по-видимому, марганцем включений. В таком случае реальное среднее число  $e/a$   $\text{L}_{21}$ -матрицы твердого раствора данного сплава может быть оценено именно по измеренным мартенситным точкам. Отсюда также следует, что в данном квазибинарном разрезе  $\text{L}_{21} (\text{Ni}, \text{Cu})_{50}(\text{Mn}, \text{Ga})_{50}$  граница растворимости меди близка к 1 ат.% и дальнейшее легирование медью нецелесообразно, вызывая, кроме того, и резкое охрупчивание сплава.

## 4.2. Сплавы системы $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$

*4.2.1 Рентгеноструктурный анализ.* Рентгеноструктурный фазовый анализ был выполнен на образцах сплавов в исходном литом состоянии после гомогенизации (рисунок 4.7). В таблице 4.6 приведены измеренные значения параметров аустенитной  $\text{L}_{21}$  и мартенситной тетрагональной фазы, их удельные объемы и объемные эффекты превращения  $\Delta V/V$ .

Таблица 4.6 – Параметры решеток аустенита  $\text{L}_{21}$  и немодулированного мартенсита, удельный объем  $V$  (на атом) фаз мартенситной и кубической  $\text{L}_{21}$ .

	HM- мартенсит		$\text{L}_{21}$	Удельный объем $V$ ( $\text{нм}^3$ )	$\Delta V/V$ , %
	а, нм	с, нм	а, нм		
$\text{Ni}_{49}\text{Co}_1\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$	0.5948	0.5598	0.5839	0.01237/0.01244	-0.566

$\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$	0.5948	0.5587	0.5840	0.01235/0.01244	-0.761
$\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$	0.5948	0.558	0.5840	0.01235/0.01244	-0.761

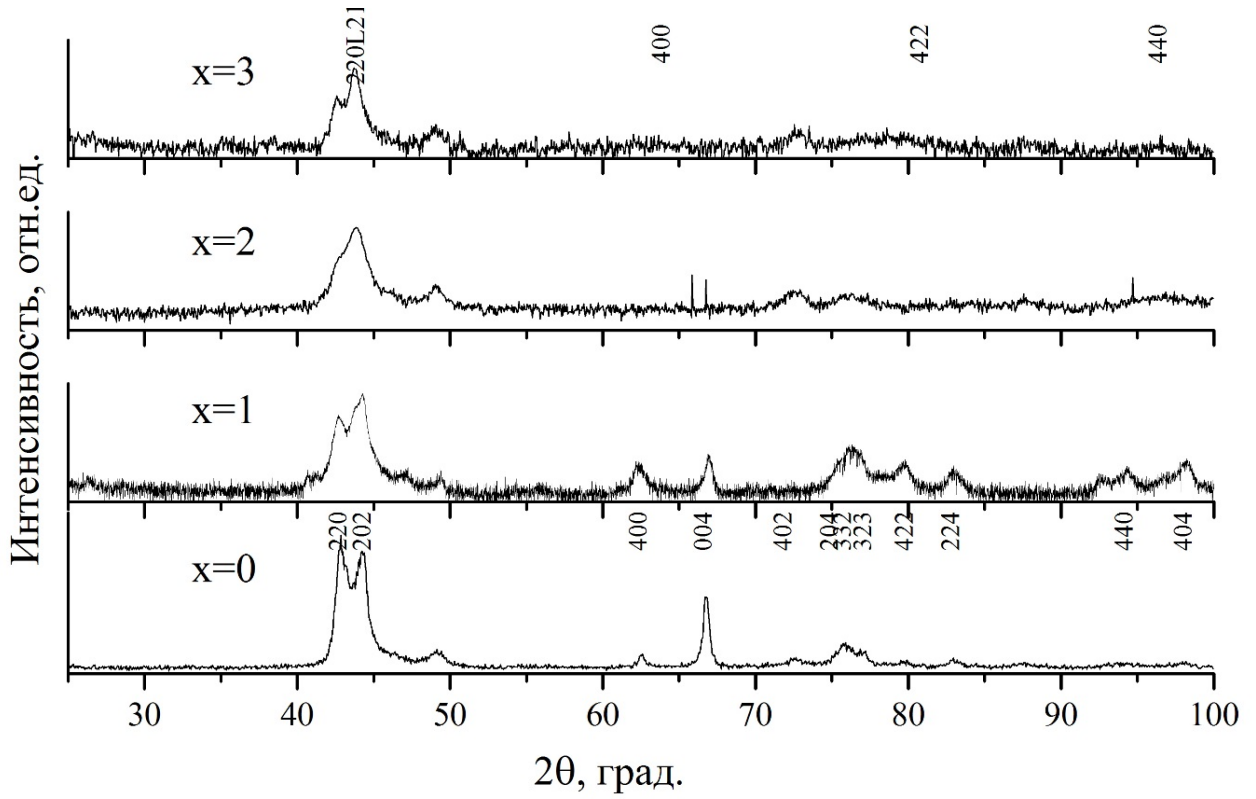


Рисунок 4.7– Рентгенограммы сплавов  $\text{Ni}_{150-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  при комнатной температуре. Состав сплавов:  $x=0\%$ ,  $x=1\%$ ,  $x=2\%$ ,  $x=3\%$ , соответственно.

4.2.2 Особенности микроструктуры сплавов  $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ . При охлаждении до комнатной температуры тройной сплав с содержанием 21.5 ат.% Ga и четверные с содержанием 1-2 ат.% Co испытывают ТМП. Тогда как остальные нестехиометрические, легированные большим количеством, чем 2 ат.%Co, сплавы испытывают ТМП при более низких температурах (см. таблицу 4.2.). В целом в пределах зерна мартенсит имеет пакетную морфологию пластинчатых попарно двойниково-ориентированных первичных кристаллов с габитусом, близким  $\{101\}$  L2<sub>1</sub>-аустенита (рисунки 4.8 а, б).

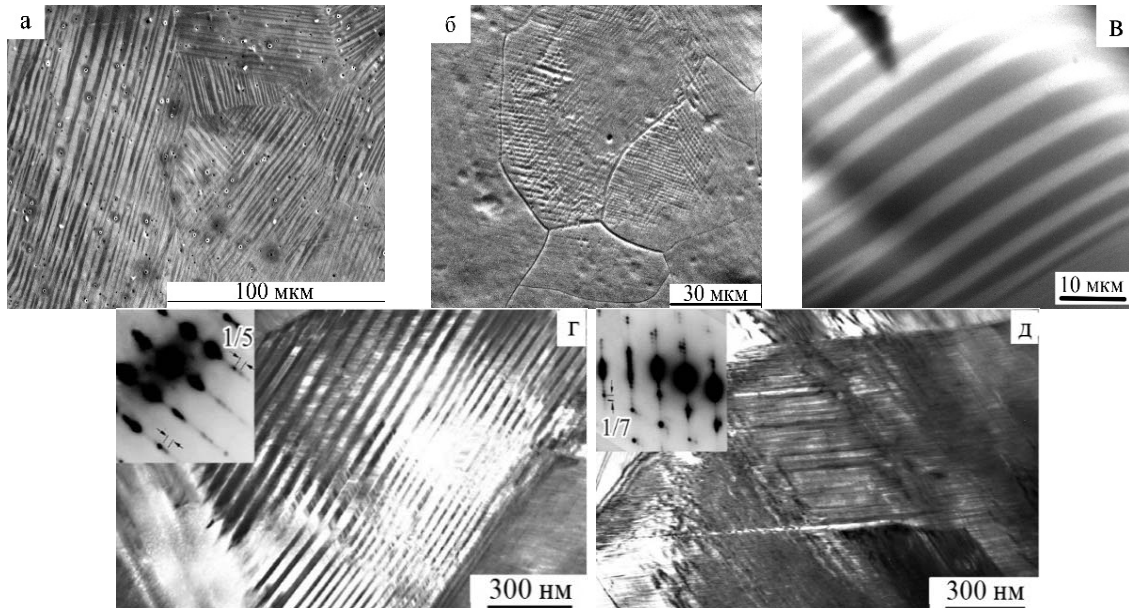


Рисунок 4.8 – РЭМ (а-в) и ПЭМ (г, д) изображения микроструктуры сплавов с содержанием кобальта 0% (а), 1%(б, г, д), 3 ат.% (в).

По данным ПЭМ их внутренняя субструктура характеризуется наличием тонких вторичных микродвойников по той же системе сдвига  $\{101\}\langle 10\bar{1}\rangle$  L2<sub>1</sub>-аустенита (рисунок 4.8 г). Появление на рентгено- и электронограммах первоначально тонкодвойникового мартенсита экстра-рефлексов между определенными структурными рефлексами на эквидистантных расстояниях, составляющих  $1/5$ , обусловлено формированием в нем длиннопериодной мартенситной фазы 10M (рисунок 4.8 г). При дальнейшем охлаждении возникают сателлиты на  $1/7$  от расстояния между основными структурными рефлексами, что характеризует длиннопериодную фазу 14M (рисунок 4.8 д) [90, 114].

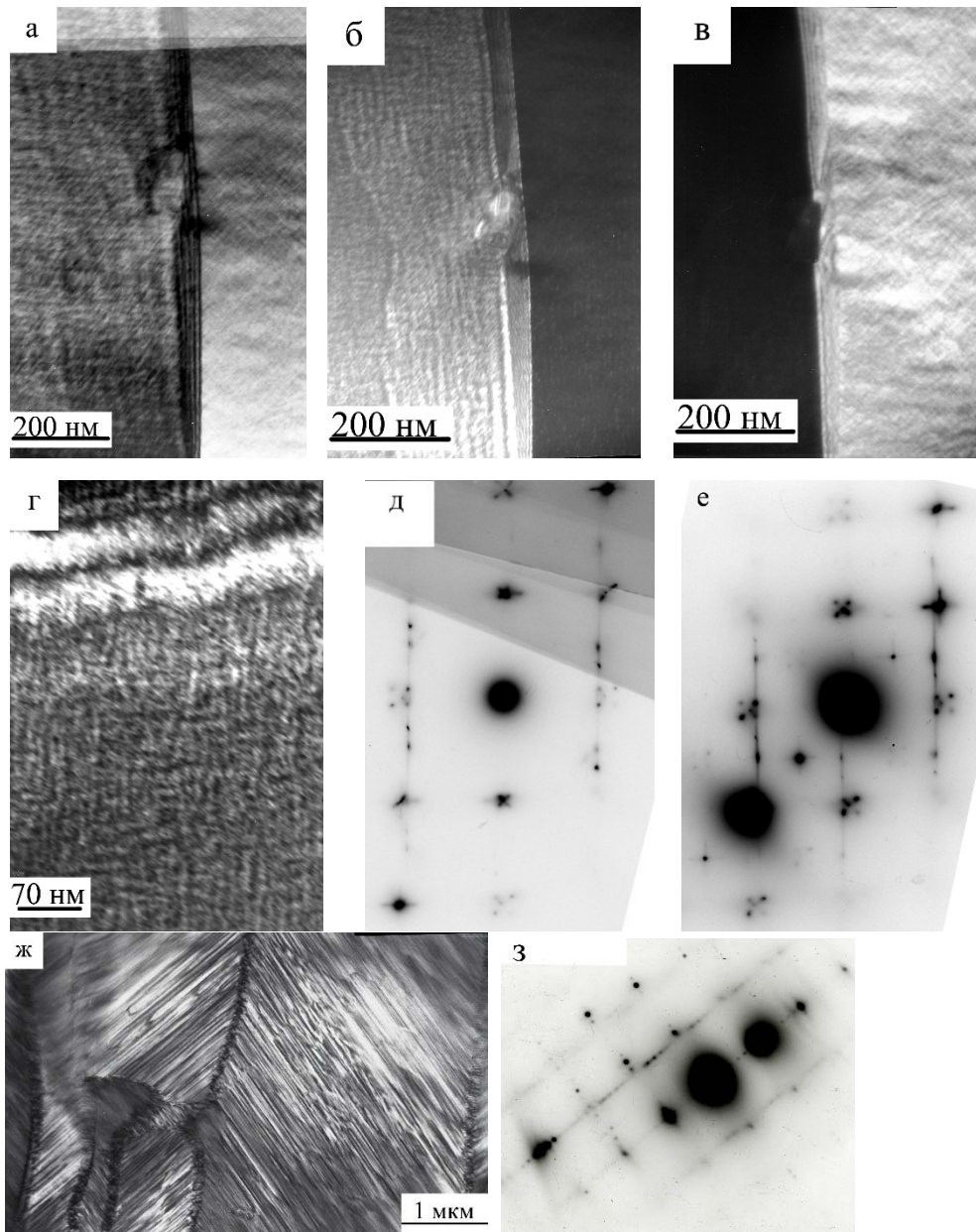


Рисунок 4.9– ПЭМ изображения твидового дифракционного контраста аустените с 3 ат. % Со (а – е) и нанодвойников пакетного 14М –мартенсита в сплаве с 2 ат. % Со (ж, з).

Как уже ранее отмечалось, второе межмартенситное превращение  $10M \leftrightarrow 14M$ , являясь по своей природе адаптивным, по данным ПЭМ при охлаждении реализуется по механизму *in situ* и, как следствие практически не происходит изменения микроморфологии и кристаллографической ориентации мартенситных кристаллов. То есть в кристаллах мартенсита модифицируется длиннопериодная модуляция укладки базисных плоскостей в обозначении Жданова от типа  $(3\bar{2})$  к  $(5\bar{2})$ . Таким образом, можно заключить, что все сплавы с кобальтом испытывают при охлаждении прямые ступенчатые ТМП  $L2_1 \rightarrow 10M \rightarrow 14M$  [28], а при последующем нагреве  $14M \rightarrow 10M \rightarrow L2_1$ . Предшествуют ТМП и в них предмартенситные твидовые наноструктурированные состояния в аустените  $L2_1$  (рисунок 4.9).

4.2.3 *Магнитные свойства.* Результаты измерений магнитных свойств  $M(H, T)$  нестехиометрических сплавов  $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$  и  $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$  представлены на рисунке 4.10. Из полученных данных следует, что и в слабых,  $H=80$  кА/м, и в сильных магнитных полях,  $H=4$  МА/м, точка Кюри  $T_C$  в этих сплавах обнаруживается по изменению намагниченности  $M(T)$  при понижении температуры, типичному для магнитных фазовых переходов второго рода. ТМП аустенитной  $L2_1$ -фазы в мартенситную фазу в сильных магнитных полях сопровождается в точке ТМП скачкообразным возрастанием намагниченности.

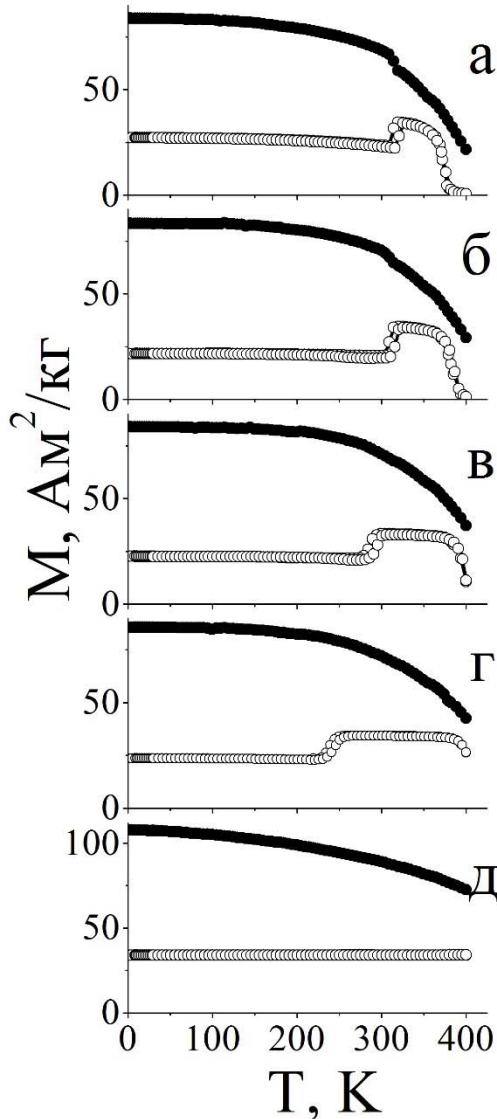


Рисунок 4.10 – Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$ , измеренные при  $H=80$  кА/м (○) и при  $H=4$  МА/м (●) для сплавов  $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ : а–  $x=0$ , б–  $x=1$ , в –  $x=2$ , г –  $x=3$ , д –  $x=10$ .

Легирование кобальтом нестехиометрического сплава  $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$  сопровождается также достаточно сильным увеличением температуры Кюри. Данные изменения температуры Кюри и спонтанной намагниченности при росте концентрации кобальта в нестехиометрических

сплавах  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21}$  обусловлены в основном увеличением количества атомов кобальта, обладающего более высоким магнитным моментом.

4.2.4 *Электрические свойства.* Электросопротивление сплавов  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  вблизи температур структурного и магнитного фазовых переходов характеризуется особенностями: изломом на кривых  $\rho(T)$  при  $T_c$  и аномалией в виде скачка  $\rho(T)$  с гистерезисом в окрестности температуры ТМП, как видно из рисунка 4.11. Важно отметить, что для всех сплавов наблюдается также незначительный температурный гистерезис  $\rho(T)$  при  $T \leq 500$  К, что, по-видимому, связано в основном с повышением степени атомного порядка вследствие дополнительного отжига образцов при высоких температурах. В исследованных нами сплавах по нелинейному поведению  $\rho(T)$  обнаруживаются также явные признаки предмартенситного состояния в преддверии магнитного перехода.

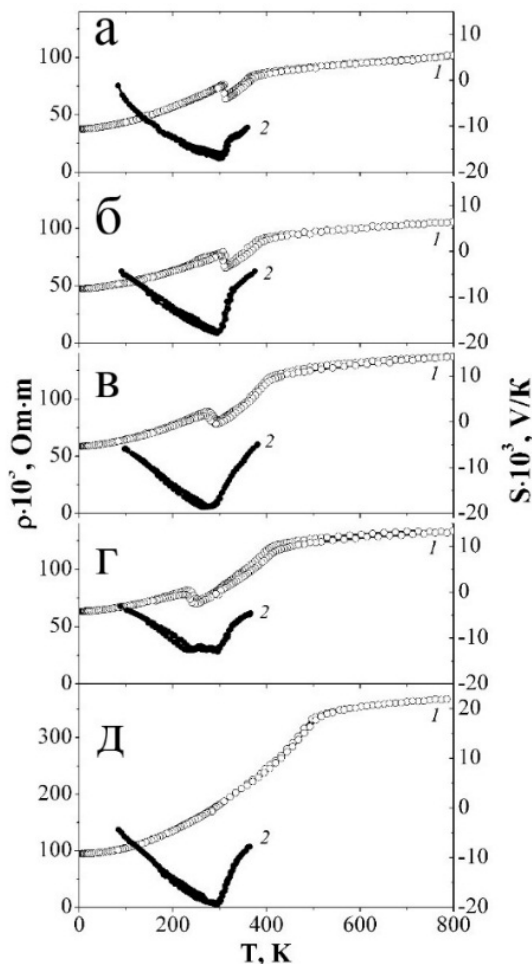


Рисунок 4.11– Температурная зависимость электросопротивления  $\rho(T)$  (кривые 1) и термоЭДС  $S(T)$  (кривые 2) для сплавов  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ : а –  $x=0$ , б –  $x=1$ , в –  $x=2$ , г –  $x=3$ , д –  $x=10$ .

Интересным экспериментальным фактом, выявленным нами при измерении низкотемпературного электросопротивления, является обнаружение аномалии на зависимости  $\rho(T)$  при  $T \sim 6.6$  К для сплава наиболее богатого кобальтом:  $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (рисунок 4.12 д) Аномалия такого вида на кривых  $\rho(T)$  обычно наблюдается в окрестности ТМП, которое в исследованных сплавах других составов реализуется в области более высоких температур (см.

рисунок 4.11 и 4.12). Как уже отмечалось, на температурных зависимостях намагниченности, измеренных в сильных и слабых магнитных полях, в области низких температур какие-либо особенности отсутствуют. Однако измерения мнимой части динамической магнитной восприимчивости  $\chi''$ , проведенные в нулевом статическом магнитном поле, показывают аномальный рост  $\chi''(T)$  при  $T \leq 6.6$  К, что характерно для фазового превращения. Кроме того, на зависимостях  $\chi''(T)$ , полученных в процессе нагрева и охлаждения образцов, при  $T \leq 6.6$  К наблюдается гистерезис, свидетельствующий о мартенситной природе структурного фазового перехода. Отмеченные особенности поведения кривых  $\rho(T)$  и  $\chi''(T)$  в сплаве с 10 ат. % Со обусловлены реализацией ТМП при столь необычно низкой температуре  $T \sim 6.6$  К.

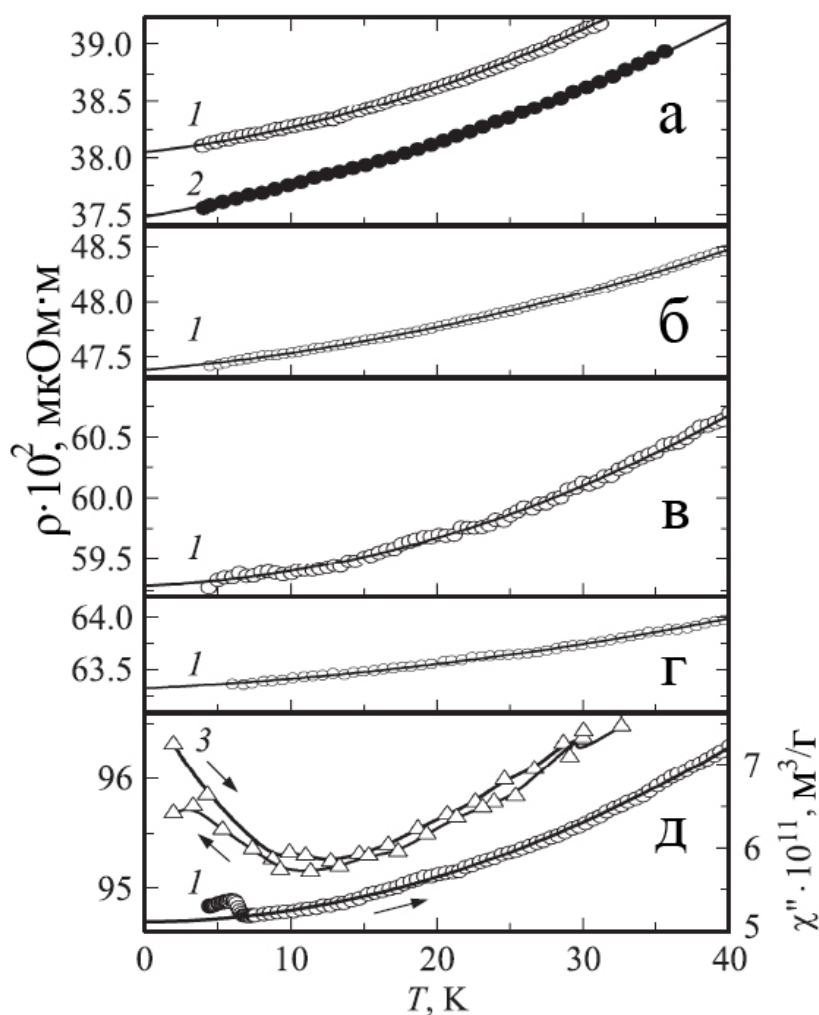


Рисунок 4.12 – Низкотемпературное электросопротивление, измеренное в нулевом магнитном поле (кривые 1) и при  $H = 4$  МА/м (кривые 2) в сплавах  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ : а -  $x = 0$ , б -  $x = 1$ , в -  $x = 2$ , г -  $x = 3$ , д -  $x = 10$ . Сплошные кривые - результат описания экспериментальных данных. Для сплава  $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  приведена также зависимость мнимой части динамической магнитной восприимчивости (кривая 3).

ТермоЭДС  $S$  исследованных сплавов  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  имеет отрицательный знак, то есть основными носителями электрического тока в них являются электроны. Достаточно



сложный вид зависимостей  $S(T)$ , представленных на рисунке 4.11, в магнитоупорядоченном состоянии при  $T < T_c$  связан особенностями электронной структуры, направленными вдоль и против вектора намагниченности. ТМП в сплавах тройном (без Co) и четверных (с 1, 2 и 3 ат.% Co) [147] выявляются в виде сглаженных изломов и минимумов на кривых  $S(T)$  из-за того, что термоЭДС измерялась в условиях достаточно большой разницы температур на концах образцов ( $\Delta T \sim 10$  К). Природа минимума  $S$  для сплава с 10 ат.%Co не вполне ясна, так как  $M_s$  для него гораздо ниже по температуре (см. рисунок 4.12.). Как видно из рисунка 4.11 температурный гистерезис на зависимостях  $S(T)$ , измеренных при нагреве и охлаждении образцов, в области ТМП выражен слабо и преобладает, в отличие от  $\rho(T)$ , при температурах ниже  $M_s$ , возможно, выявляя слабые эффекты, связанные с завершением ТМП  $10M \rightarrow 14M$ .

*4.2.5 Тепловое расширение.* Тепловые свойства (относительное удлинение  $\Delta L/L$  и коэффициент теплового расширения  $\alpha$ ) исследованных сплавов  $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$  приведены на рисунке 4.13. Только на сплаве  $Ni_{40}Co_{10}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$  с наибольшей концентрацией кобальта и наименьшей величиной коэффициента теплового расширения на зависимости  $\alpha(T)$  вблизи точки Кюри наблюдается ожидаемая для фазовых переходов второго рода аномалия, близкая по виду к  $\lambda$ -типу. Для всех других исследованных сплавов  $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$  температуры Кюри по поведению кривых  $\Delta L/L(T)$  и  $\alpha(T)$  экспериментально не выявляются. В тоже время ТМП демонстрируют на зависимостях  $\Delta L/L(T)$  аномалии в виде скачка, а на кривых  $\alpha(T)$  обнаруживаются  $\delta$ -особенности при температурах  $M_s$  и  $A_s$ . Следует отметить, что структурные изменения при ТМП достаточно велики и иногда приводят к некомпенсируемому остаточному удлинению образцов при прямом и обратном ходе температуры

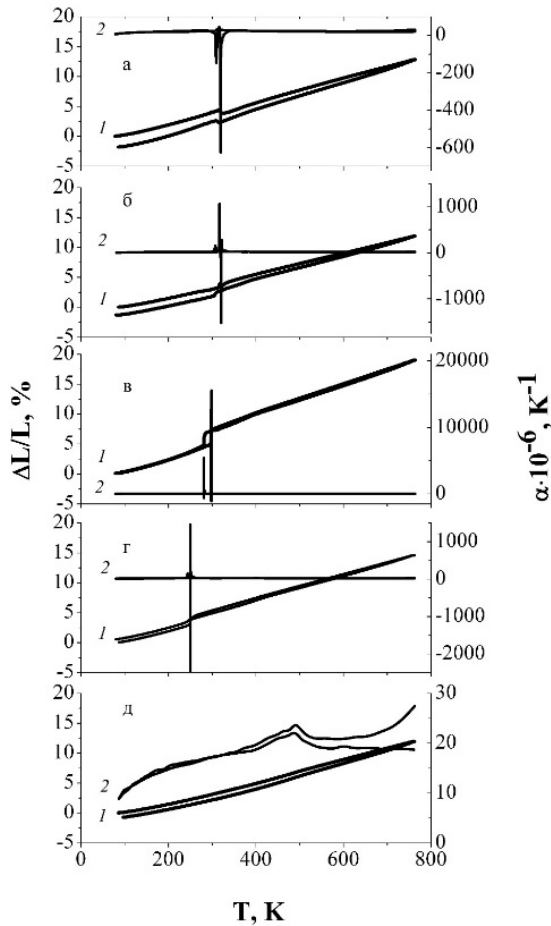


Рисунок 4.13 – Относительное удлинение  $\Delta L/L$  (кривые 1) и коэффициент теплового расширения  $\alpha$  (кривые 2) для сплавов  $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ : а –  $x=0$ , б –  $x=1$ , в –  $x=2$ , г –  $x=3$ , д –  $x=10$ .

Таким образом, выполненные исследования показывают, что в результате легирования нестехиометрического сплава  $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$  кобальтом в никелевую подрешетку с изученных сплавов происходят закономерные изменения их структуры и свойств. В сплавах  $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$  с содержанием Co от 1 до 10 ат. % при замещении слабомагнитных атомов никеля более магнитными атомами кобальта увеличивается как спонтанная намагниченность, так и температура Кюри, тогда как температуры ТМП и электронная концентрация  $e/a$  уменьшаются. Обнаружено, что прямое ТМП при охлаждении в сплаве с 10 ат. %Co происходит при 6.6 К.

#### 4.3 Влияние комплексного легирования Cu и Co на мартенситное превращение и свойства сплавов системы Ni-Mn-Ga.

На рисунках 4.14 – 4.18 представлены температурно – концентрационные зависимости магнитной восприимчивости сплавов, состав которых и критические температуры превращений указаны в табл 4.1 и 4.5.

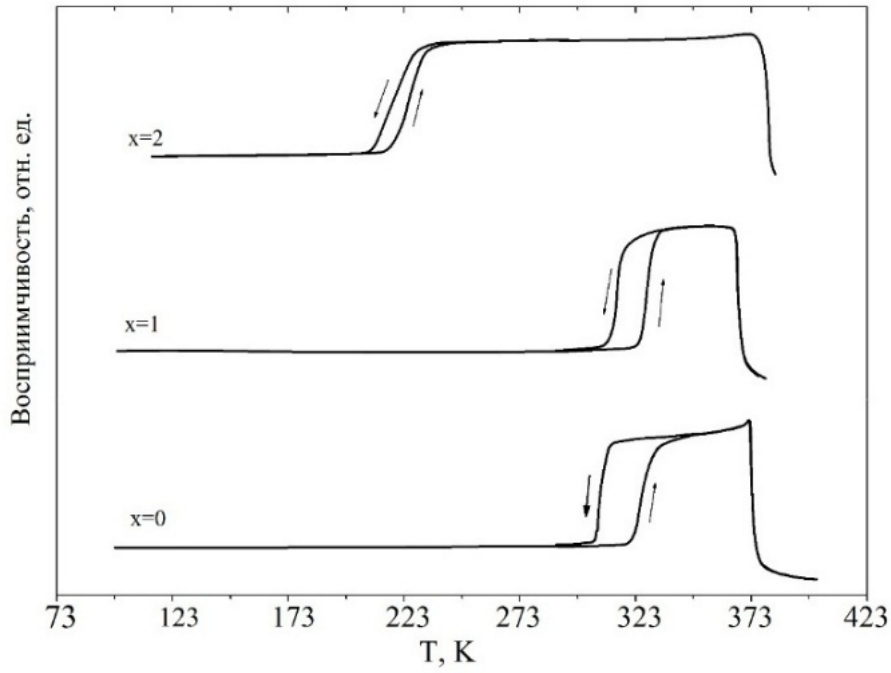


Рисунок 4.14 – Температурно-концентрационная зависимость магнитной восприимчивости сплавов  $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  ( $x=0, 1, 2$ ),  $H=80\text{кА/м}$ .

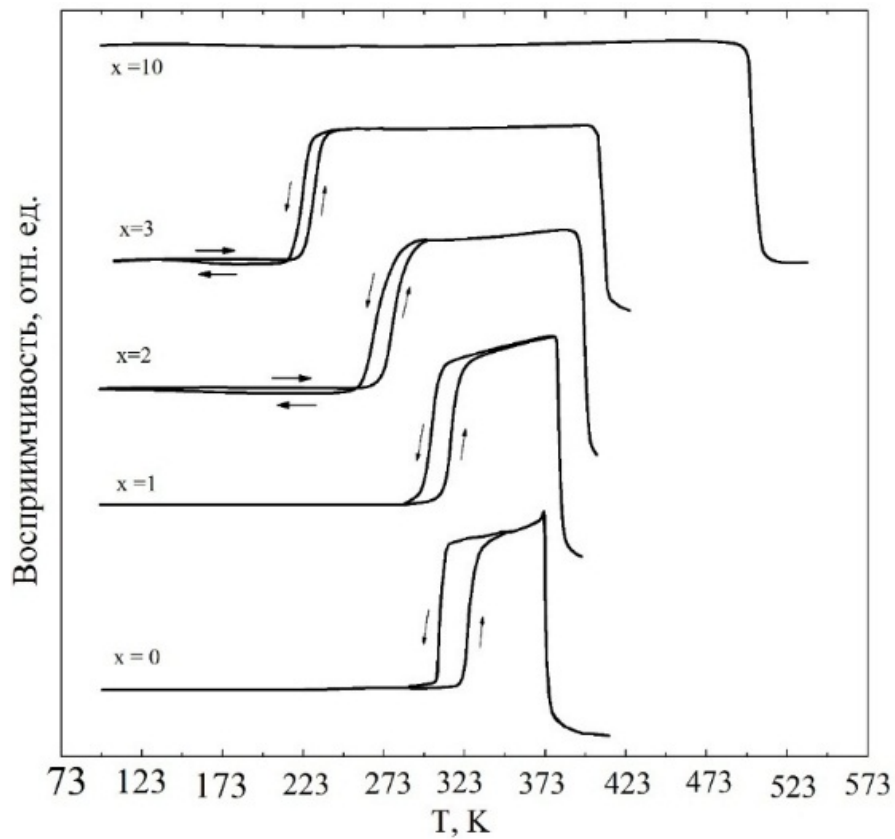


Рисунок 4.15– Температурно-концентрационная зависимость магнитной восприимчивости сплавов  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  ( $x=0-10$ ),  $H=80\text{кА/м}$ .

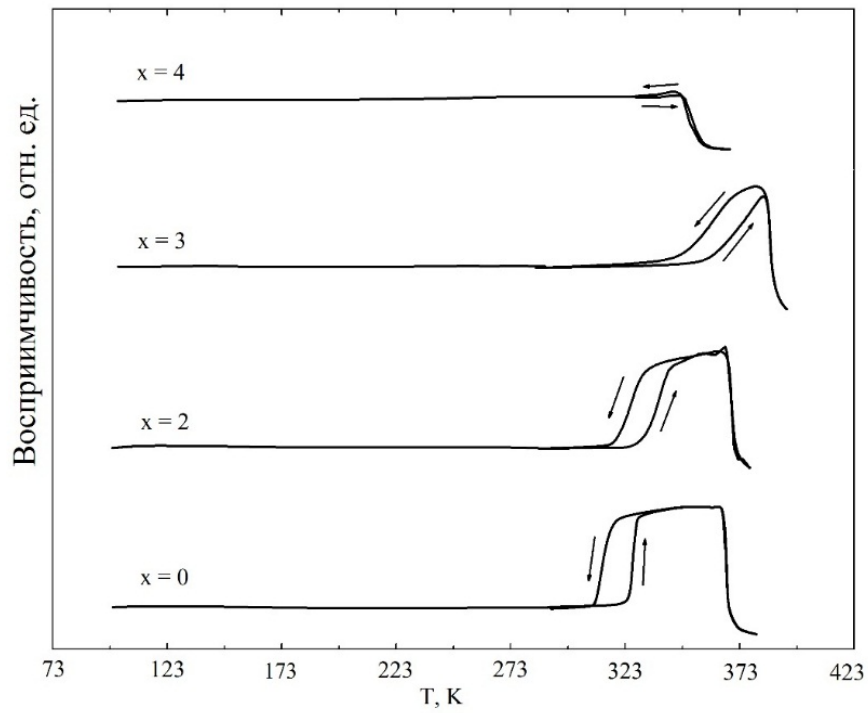


Рисунок 4.16 – Температурно-концентрационная зависимость магнитной восприимчивости сплавов  $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5-x}\text{Ga}_{21.5}$  ( $x=0-4$ ),  $H=80$  кА/м

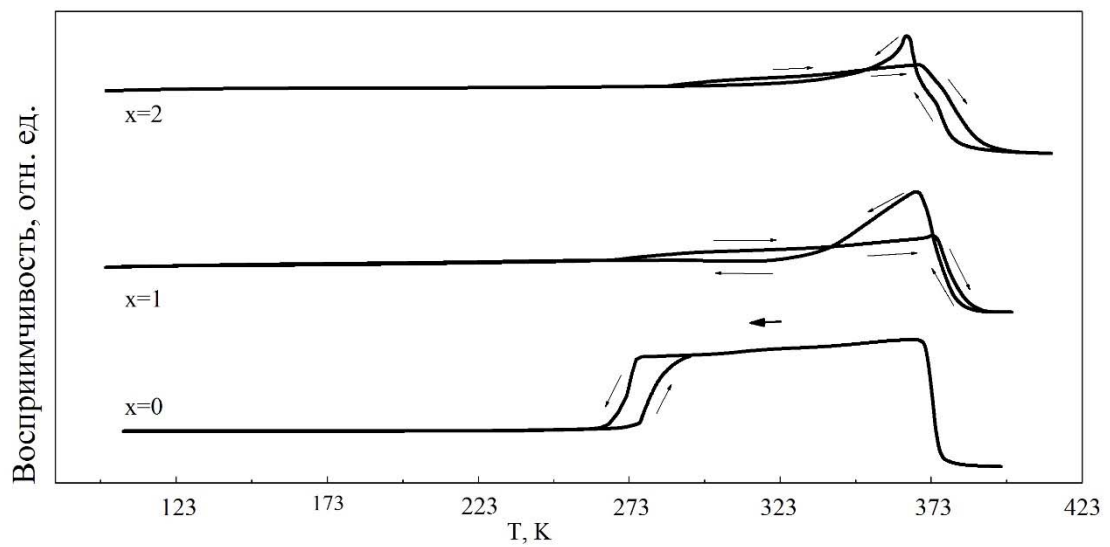


Рисунок 4.17– Температурно-концентрационная зависимость магнитной восприимчивости сплавов  $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{30-x}\text{Ga}_{20}$  ( $x=0-2$ ),  $H=80$  кА/м.

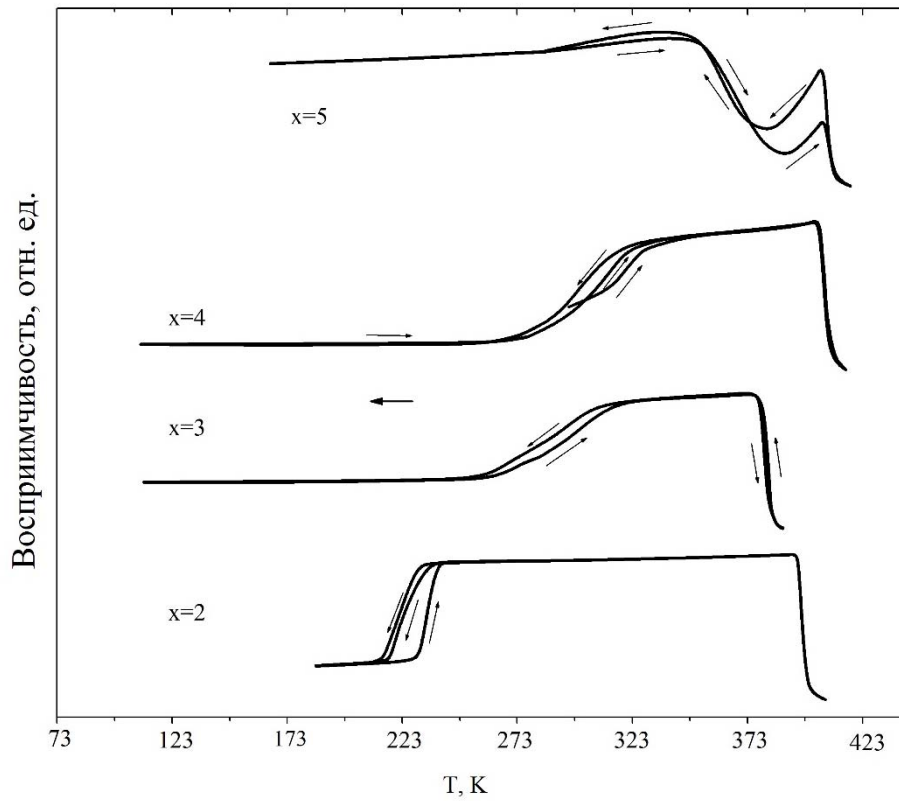


Рисунок 4.18– Температурно-концентрационная зависимость магнитной восприимчивости сплавов  $\text{Ni}_{48}\text{Co}_x\text{Mn}_{26.5}\text{Ga}_{25.5-x}$  ( $x=2, 3, 4, 5$ ),  $H=80$  кА/м.

На рисунках 4.19 – 4.23 полученные данные систематизированы в виде диаграмм фазовых превращений, магнитного и ТМП, а в таблицах 4.7 – 4.11 приведены численные значения температурных интервалов ТМП, следуя данным таблиц 4.1 – 4.5 и рисунков 4.19 – 4.24.

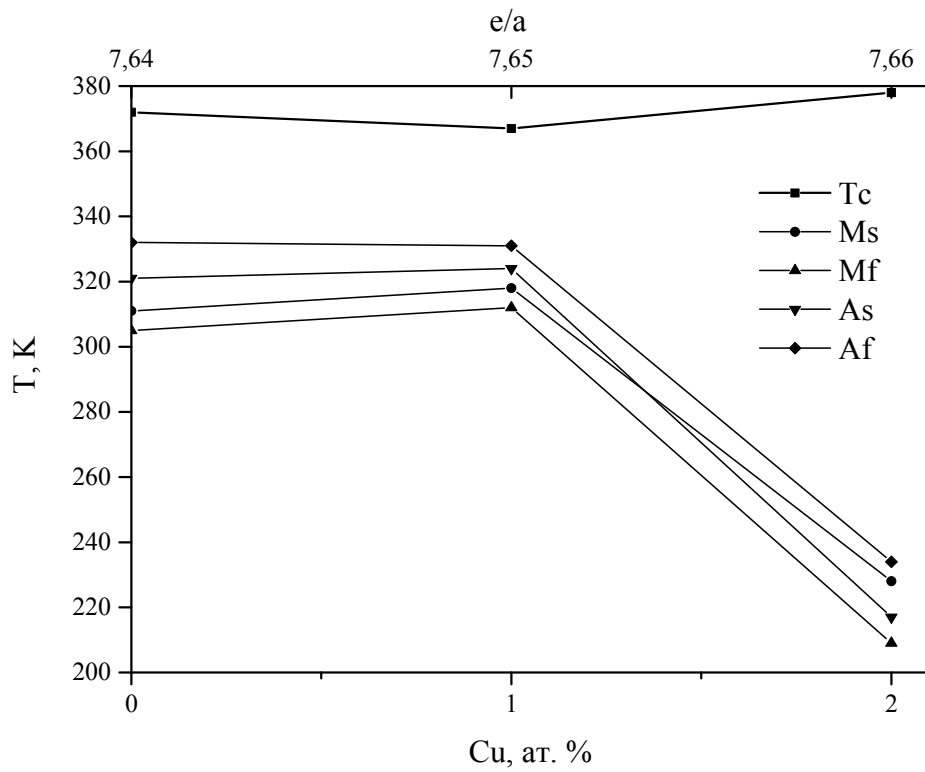


Рисунок 4.19 – Зависимость критических температур в сплавах от концентрации Cu и e/a в сплавах  $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  ( $x=0-2$ ).

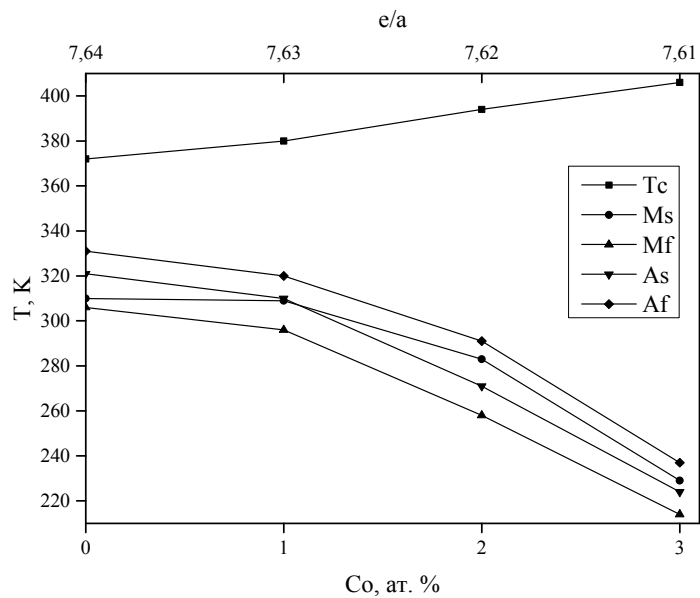


Рисунок 4.20 – Зависимость критических температур в сплавах от концентрации Co и e/a в сплавах  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  ( $x=0-3$ ).

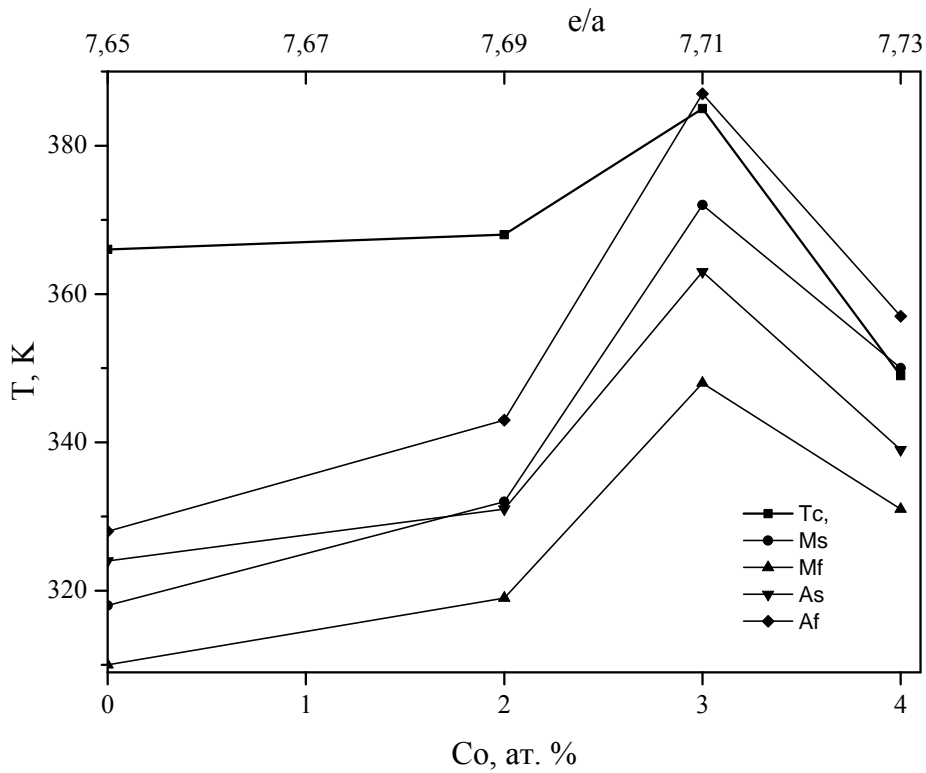


Рисунок 4.21 – Зависимость критических температур в сплавах от концентрации Co и e/a в сплавах  $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5-x}\text{Ga}_{21.5}$  ( $x=0-4$ ).

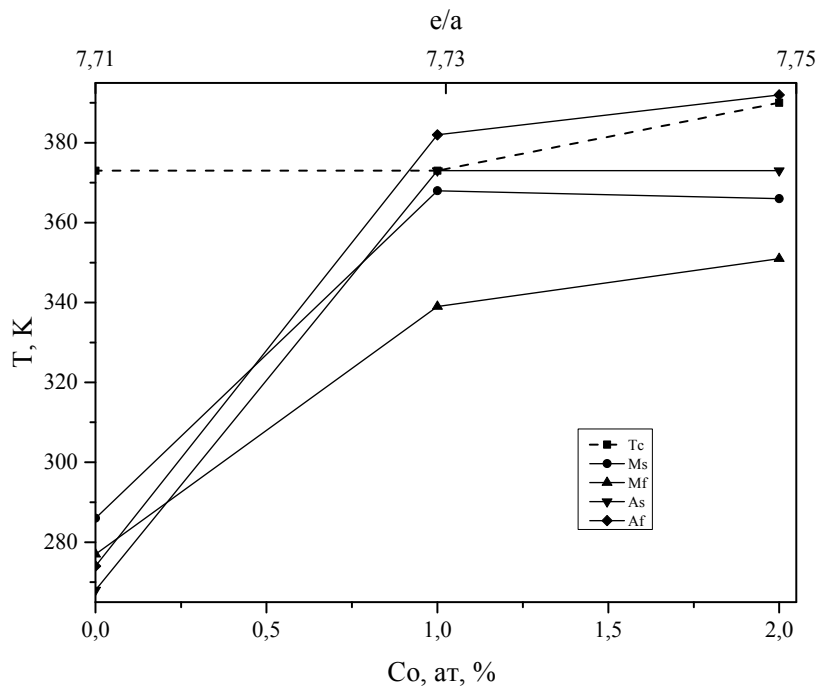


Рисунок 4.22– Зависимость критических температур в сплавах от концентрации Co и e/a в сплавах  $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{30-x}\text{Ga}_{20}$  ( $x=0-2$ ).

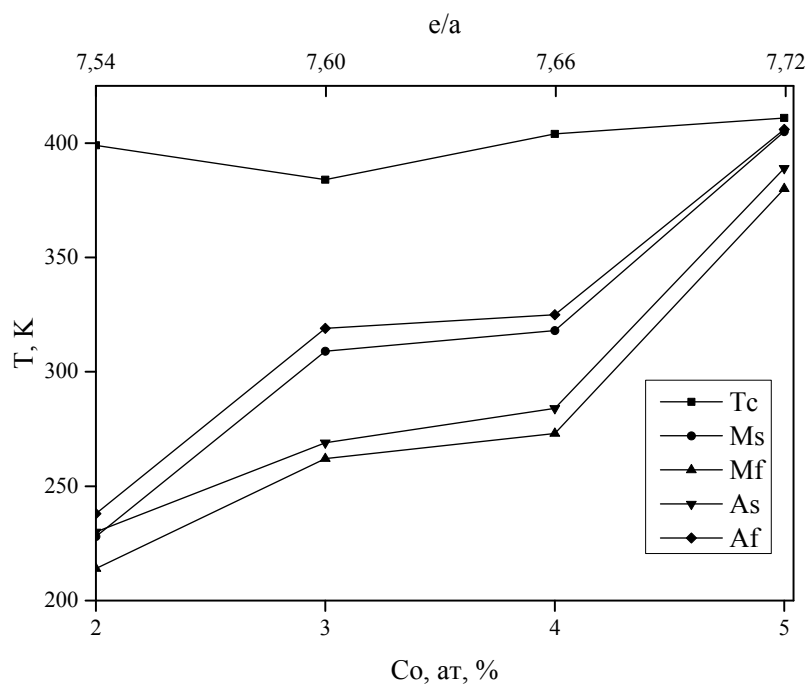


Рисунок 4.23– Зависимость критических температур в сплавах от концентрации Co и e/a в сплавах  $Ni_{48}Co_xMn_{26.5}Ga_{25.5-x}$  ( $x=2-5$ ).

Таблица 4.7– Температурные интервалы ТМП в сплавах  $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ .

x, ат. %	$M_s-M_f$	$A_s-M_f$	$A_s-M_s$	$A_f-M_s$	$A_f-A_s$	$M_s-A_s$	$A_f-M_f$	$\square T$
0	6	16	10	21	11	-10	27	18,5
1	6	12	6	13	7	-6	19	12,5
2	19	8	-11	6	17	11	25	7

Таблица 4.8– Температурные интервалы ТМП в сплавах  $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$ .

X, ат. %	$M_s-M_f$	$A_s-M_f$	$A_s-M_s$	$A_f-M_s$	$A_f-A_s$	$M_s-A_s$	$A_f-M_f$	$\square T$
1	13	14	1	11	10	-1	24	12,5
2	25	13	-12	8	20	12	33	10,5
3	15	10	-5	8	13	5	23	9

Таблица 4.9– Температурные интервалы ТМП в сплавах  $Ni_{49}Cu_1Co_xMn_{28.5-x}Ga_{21.5}$ .

X, ат. %	$M_s-M_f$	$A_s-M_f$	$A_s-M_s$	$A_f-M_s$	$A_f-A_s$	$M_s-A_s$	$A_f-M_f$	$\square T$
2	13	12	-1	11	12	1	24	11,5
3	24	15	-9	15	24	9	39	15
4	19	8	-11	7	18	11	26	7,5



Таблица 4.10– Температурные интервалы ТМП в сплавах  $Ni_{49}Cu_1Co_xMn_{30-x}Ga_{20}$ .

X, ат. %	$M_s-M_f$	$A_s-M_f$	$A_s-M_s$	$A_f-M_s$	$A_f-A_s$	$M_s-A_s$	$A_f-M_f$	$\square T$
0	8	-9	-18	-12	6	18	-3	-10,5
2	29	34	5	14	9	-5	43	24
3	15	22	7	26	19	-7	41	24
4	20	-13	-33	2	35	33	22	-5.5

Таблица 4.11– Температурные интервалы ТМП в сплавах  $Ni_{48}Co_xMn_{26.5}Ga_{25.5-x}$ .

x, ат. %	$M_s-M_f$	$A_s-M_f$	$A_s-M_s$	$A_f-M_s$	$A_f-A_s$	$M_s-A_s$	$A_f-M_f$	$\square T$
2	14	16	2	10	8	-2	24	13
3	47	7	-40	10	50	40	57	8.5
4	45	11	-34	7	41	34	52	9
5	25	9	-16	1	17	16	26	5

#### Выводы к главе 4

При приведении в данной главе исследований влияния многокомпонентного легирования сплавов Гейслера системы  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  медью и кобальтом получены следующие новые результаты:

1. Определены полные температурно-концентрационные зависимости термоупругих мартенситных превращений и магнитного перехода для всех изученных сплавов, легированных Cu и Co.

2. Обнаружено, что в сплавах типа  $Ni_{50-x}Cu_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$  и  $Ni_{50-x}Co_xMn_{28.5}Ga_{21.5}$  легирование Cu или Co приводит к снижению температур ТМП при некотором росте их  $T_c$ . Напротив, совместное легирование Cu и Co взамен Ni и Mn и Co взамен Ga их температуры существенно увеличивает вплоть до 400 К, то есть выше комнатной температуры более чем на 100 градусов, превышая значениям аналогичные температуры в других сплавах Гейслера.

3. Определены структурные типы аустенита  $L2_1$ , мартенситных фаз (2M, 10M, 14M) и выявлена ступенчатая последовательность термоупругих мартенситных превращений в изученных трех- и многокомпонентных сплавах. Установлены ориентационные соотношения и предложены модели перестройки атомно-кристаллической структуры при термоупругих мартенситных превращениях.

4. Получены экспериментальные данные о физических свойствах сплавов

(электросопротивление, термоЭДС, магнитная восприимчивость и намагниченность в сильных магнитных полях, относительное удлинение и коэффициент линейного теплового расширения), которые согласуются с характеристиками структурно-фазовых превращений.

Результаты, представленные в главе 4, опубликованы в работах [А4, А5, А6, А10].

## 5 ВЛИЯНИЕ БЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$

Свойства, фазовый состав и микроструктура интерметаллического соединения Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{MnGa}$  зависят от легирования образующими химическими элементами, отклонения от стехиометрического состава, а также, очевидно, от способа синтеза и термической обработки. Одним из современных методов сильного внешнего воздействия на структуру и свойства сплава является быстрая закалка из расплава (БЗР). Для изучения влияния БЗР были выбраны сплавы  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  и  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$  (таблица 5.1, 5.2).

Таблица 5.1– Химический состав литых сплавов по данным ЭДС РЭМ.

Состав	Ni, ат. %	Fe, ат. %	Mn, ат. %	Ga, ат. %	e/a
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$	53.97	-	20.87	25.16	7.62
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$	53.74	1.32	19.94	25.0	7.63

По данным  $\rho(T)$  были определены критические температуры ТМП, интервалы между ними и ширина температурного гистерезиса  $\Delta T$  (таблица 5.2 и 5.3).

Таблица 5.2– Критические точки ТМП ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ) литого и БЗР сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  в зависимости от величины магнитного поля  $H$ .

$H$ , МА/м	$M_s$ , К	$M_f$ , К	$A_s$ , К	$A_f$ , К	$T_c$ , К
Литой, $H = 0$	315	280	315	335	356
БЗР, $H = 0$	294	286	290	300	329
БЗР, $H = 4$	298	290	298	308	>350

Таблица 5.3– Химический состав сплава, межкритические интервалы температур мартенситных превращений, ширина температурного гистерезиса мартенситного перехода  $\Delta T$  сплавов.

Состав	$M_s - M_f$	$A_s - M_f$	$A_s - M_s$	$A_f - M_s$	$A_f - A_s$	$M_s - A_s$	$A_f - M_f$	$\Delta T^*$
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ литой	35	35	0	20	20	0	55	28
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ БЗР	8	4	-4	8	12	4	6	6

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

Отметим, что прикладной практический интерес к технологии БЗР обусловлен прежде всего стремлением к созданию более пластичных ультрамелкозернистых (УМЗ) состояний в

сплавах, т.к. критическим недостатком обычных литых крупнозернистых сплавов данной системы является их чрезвычайная хрупкость. Поэтому в данной главе выполнены сравнительные исследования структуры и физических свойств сплавов  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  и  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$  в исходном литом состоянии и сплавов, полученных БЗР из них того же химического состава.

## 5.1 Сплав $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$

5.1.1 Рентгеноструктурный анализ быстрозакаленного сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ . По данным РСФА как литые сплавы, так и БЗР, находились в аустенитно–мартенситном состоянии при комнатной температуре. На рисунке 5.1 представлены рентгенограммы 2М-мартенсита литого сплава, на рисунке 5.2 – 14М мартенсита БЗР сплава. С увеличением времени изотермического отжига при 1073К от 5 до 72 ч несколько прогрессировала кубическая текстура аустенитной фазы БЗР–сплава и, соответственно, уменьшалось количество остаточного аустенита (рисунки 5.2 б, в). Это следует из анализа соотношения интенсивностей их отражений. Параметры фаз и объемные эффекты ТМП сведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4– Параметры решетки аустенита L2<sub>1</sub>, 2М (L1<sub>0</sub>) и 14М-мартенсита их удельный объем V (на атом) и объемные эффект превращения в сплаве  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ .

Состав и тип мартенсита	Мартенсит				L2 <sub>1</sub>	Удельный объем $V_A/V_M$ (нм <sup>3</sup> )	$\Delta V/V$ , %
	a, нм	b, нм	c, нм	$\beta$ , °	a, нм		
$Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ литой/2М	0.550	0.550	0.648	90	0.581	0.012257684/0.01225125	-0.56
$Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ БЗР/14М	0.421	0.553	2.935	92.7	0.581	0.012257684/0.0122028966	-0.48

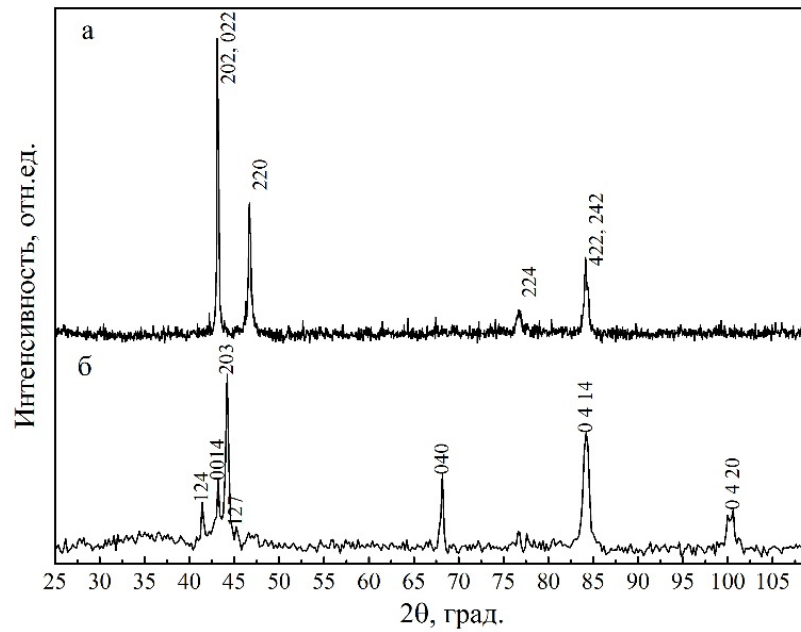


Рисунок 5.1– Рентгенограммы литого сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  в состоянии тетрагонального мартенсита 2М (а) и 14М мартенсита (б).

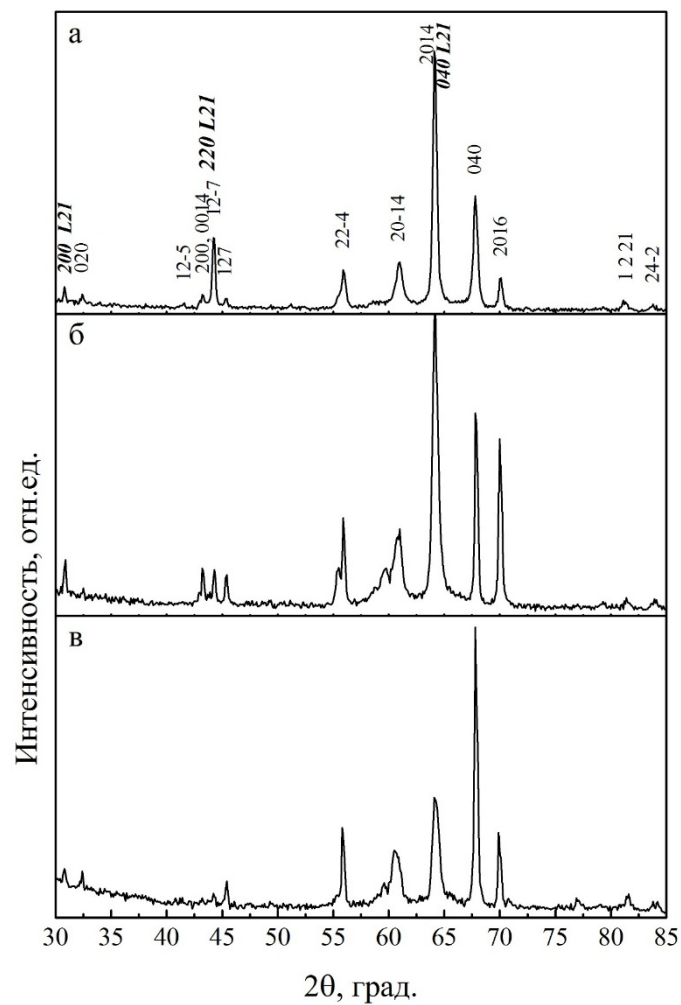


Рисунок 5.2– Рентгенограммы БЗР сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  при комнатной температуре в состоянии  $L_{21}$ -аустенита (курсив) и 14М-мартенсита: а –исходное БЗР–состояние, б, в – БЗР-сплав после отжига при 1073К в течение 5 ч и при 1073К в течение 72 ч, соответственно.

5.1.2 Особенности микроструктуры сплавов  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ . Проведенные микроструктурные исследования показали следующее. Согласно РЭМ, средний размер практически равноосных ультрамелкодисперсных зерен (УМЗ) в БЗР сплаве  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  составлял несколько микрометров (рисунок 5.3). Это в 500 – 1000 раз меньше размера зерен в исходном литом крупнозернистом сплаве (рис 5.4), 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 ат. %.

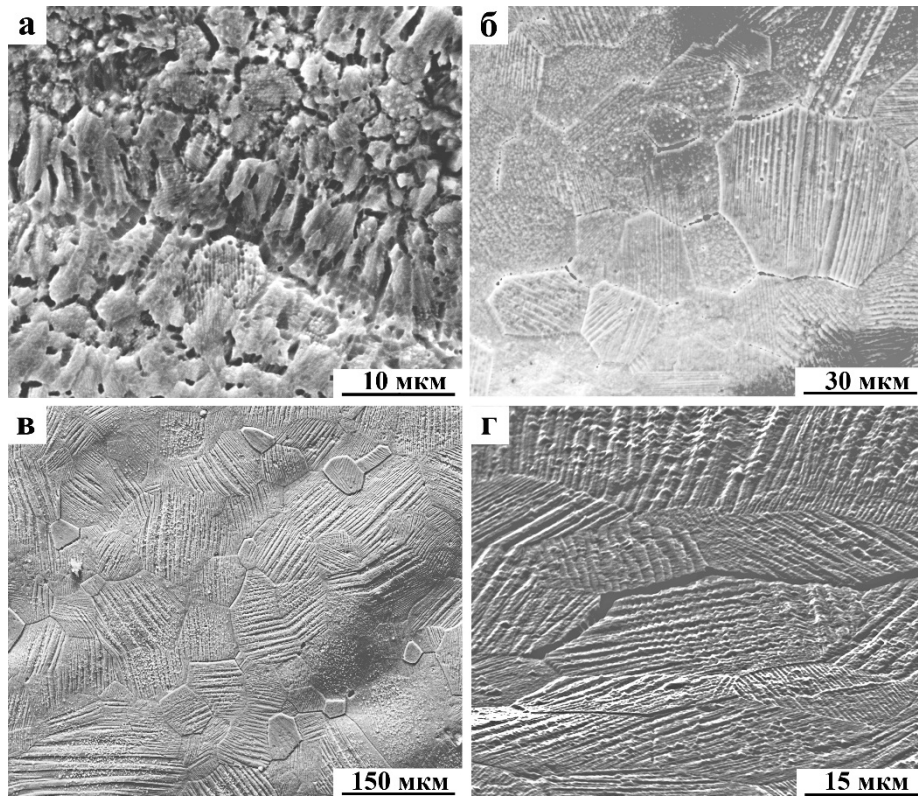


Рисунок 5.3–Р ЭМ-изображения БЗР- сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  в исходном состоянии (а), после отжига при 1073К, 5ч (б) и при 1073К, 72ч (в, г).

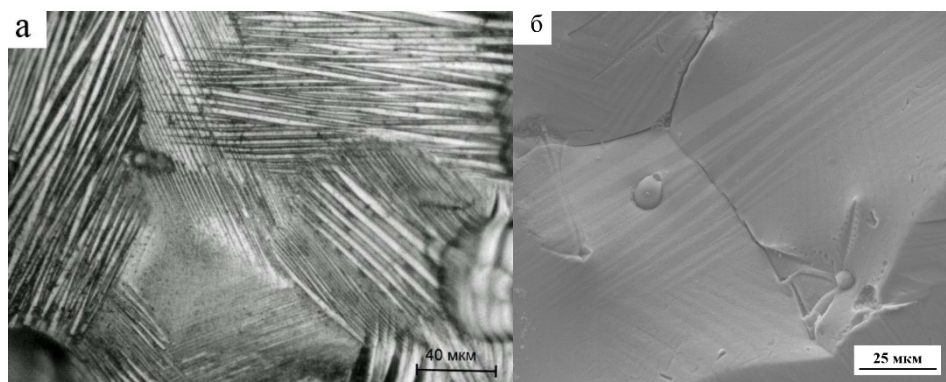


Рисунок 5.4 –Изображение литого сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ , полученного методом оптической металлографии (а) и РЭМ (б).

ПЭМ электролитически утоненных фольг была проведена методом *in situ* в гониометрических держателях, позволяющих выполнять нагрев или охлаждение в колонне

микроскопа. Установлено, что в согласии с данными РФСА высокотемпературная аустенитная фаза в сплаве имела атомноупорядоченную по типу  $L2_1$  кристаллическую структуру, о чем прямо свидетельствовали регистрируемые на микроэлектронogramмах сверхструктурные рефлексы типа 111 и 200 (рисунок 5.5). При этом на электронномикроскопических изображениях аустенита при комнатной температуре и при нагреве *in situ* наблюдался твидовый дифракционный контраст деформационного происхождения. Он образован характерными наноразмерными элементами контраста (размером от 1 до 10 нм в зависимости от наклона образцов), которые были ориентированы вдоль следов пересечения плоскостей типа  $\{110\}L2_1$  с поверхностью фольги (см. рисунок 5.5, 5.6). Интенсивность твидового контраста зависела от действующего отражения (сравни рисунок 5.5 а, б и 5.6 а) и по визуальной оценке несколько убывала при нагреве. На контурах экстинкции данный контраст имел максимальную интенсивность.

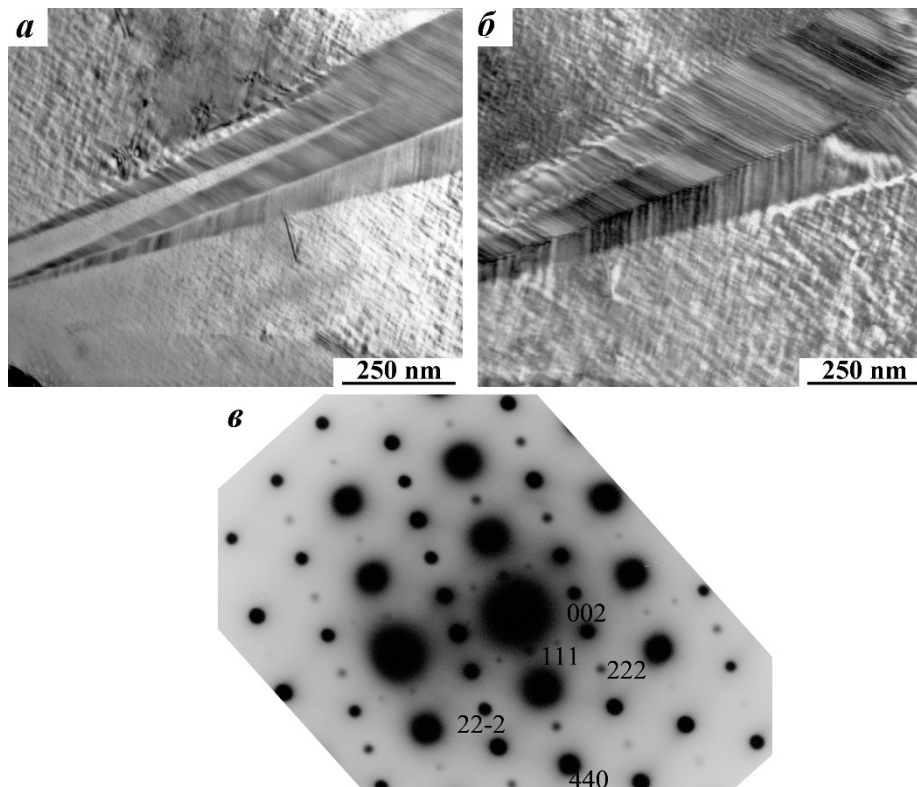


Рисунок 5.5—ПЭМ-изображения (а, б) и соответствующая микроэлектронogramма (в) литого сплава.

Характерной чертой микроэлектронogramм  $L2_1$ -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  $L2_1$ . Наиболее интенсивные нерадиальные тяжи по направлениям  $\langle 110 \rangle^*$  наблюдались вблизи структурных рефлексов (рисунки 5.6 б–г). Важная отличительная особенность данного диффузного рассеяния электронов— наличие усилений интенсивности, расположенных на тяжах по  $\langle 110 \rangle^*$  в

положениях  $1/6\langle 220 \rangle^*$  (или  $1/3\langle 110 \rangle^*$ ) (рисунок 5.6). Они более четко визуализировались при температурах ниже  $T_c$ , но наблюдались и в парамагнитном аустените в согласии с нейтронными данными (см. гл.1). На рисунке 5.6 приведены микроэлектроннограммы с осью зоны отражающих плоскостей (о.з.) типа  $[001] L_{21}$  в точном положении (б) и после наклона фольги на несколько градусов вращением вокруг оси  $[110]$  (в) или оси  $[100]$  (г). 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 рисунке 5.6 г обозначено 400) на двух последних микродифракциях видны "четверки" или «двойки» развернутых под углом  $45^\circ$  к направлению типа  $\langle 110 \rangle^*$  экстрарефлексов их происхождение 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  $L_{21}$ -решетке, модулированное в пределах каждого отдельного нанодомена по типу утроенной волны поперечных смещений  $3\cdot(110)[\bar{1}10]$  и хорошо коррелируют с интегральными нейтронными измерениями мягкомодного поведения сплавов  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  (см. рисунок 1.24).

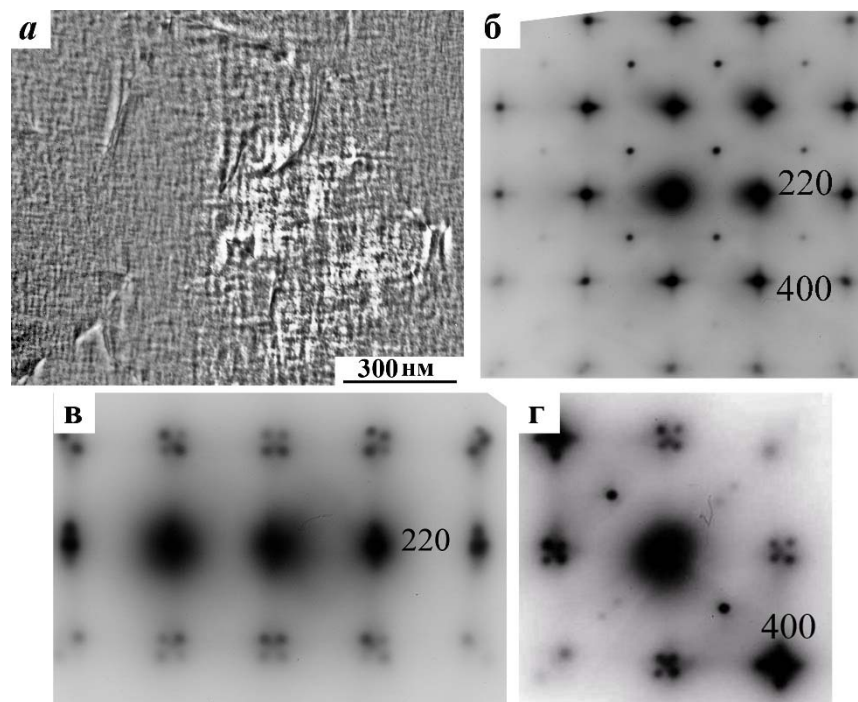


Рисунок 5.6 –ПЭМ-изображение (а) и соответствующие микроэлектроннограммы (б-г)  $L_{21}$ - аустенита БЗР- сплава.

Вблизи комнатной температуры литой сплав, находился в двухфазном аустенитно-мартенситном состоянии (см. рисунок 5.5, 5.7). Пластинчатые и остроугольные кристаллы мартенсита, как правило, располагались под углом к поверхности фольги и имели тонкодвойникованную субструктуру параллельно одному из семейств плоскостей типа  $\{110\}L_{21}$ . Габитус кристаллов и микродвойников также близок  $\{110\}L_{21}$ . На микроэлектроннограммах



вдоль диффузных тяжей присутствовали экстрарефлексы в положениях  $1/5\langle 220 \rangle^*$ , эквидистантно расположенные по направлениям, параллельным  $\langle 110 \rangle^*L2_1$  (рисунок 5.7. б, вставка). Они, как известно, обусловлены формированием модулированной структуры мартенсита 10М (рисунки 5.7 а, б) [72, 73].

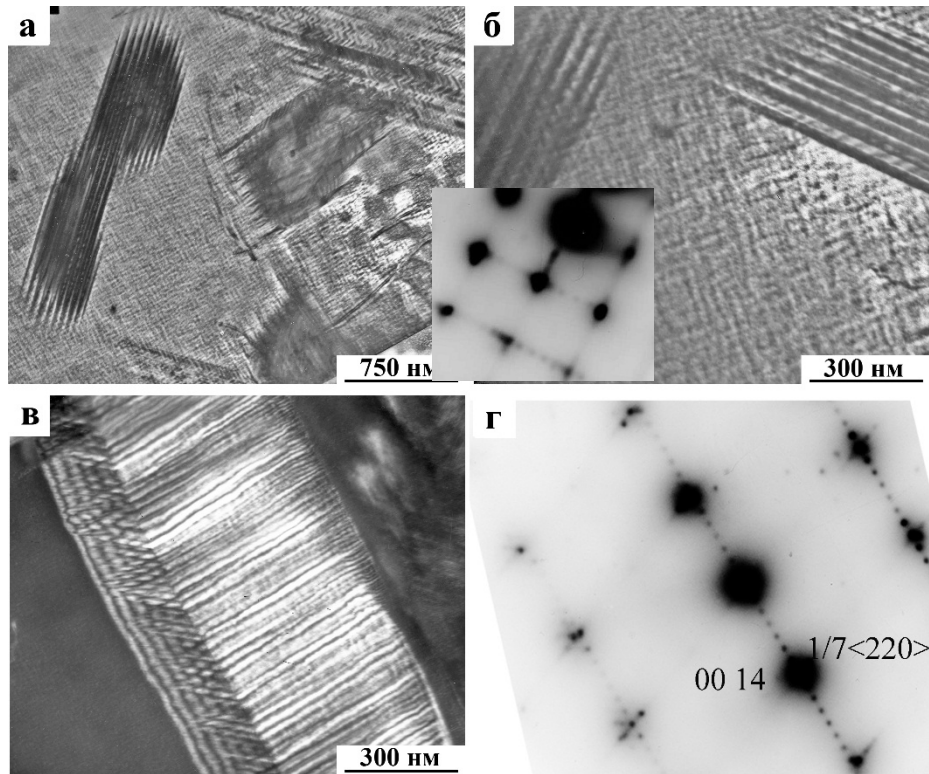


Рисунок 5.7 – ПЭМ– изображения (а – в) и соответствующие микроэлектронogramмы (на вставке рисунка б и г) длиннопериодного мартенсита литого сплава при комнатной температуре (а, б) и 170К (в, г).

Охлаждение литого сплава ниже комнатной температуры приводило к быстрому завершению ТМП (см. таблица 5.3). При этом оказалось, что области остаточного аустенита, как и кристаллы 10М – мартенсита, испытывали ТМП в тонкопластинчатый 14М-мартенсит (рисунок 5.7 в). Их габитус также близок к  $\{110\}L2_1$ . Микродифракционные картины, полученные от тонкопластинчатого 14М-мартенсита (одна из них приведена на рисунке 5.7 г), содержали ряды четких экстрарефлексов уже типа  $1/7\langle 220 \rangle^*$  вдоль определенных направлений (бывших  $\langle 110 \rangle^*L2_1$ ).

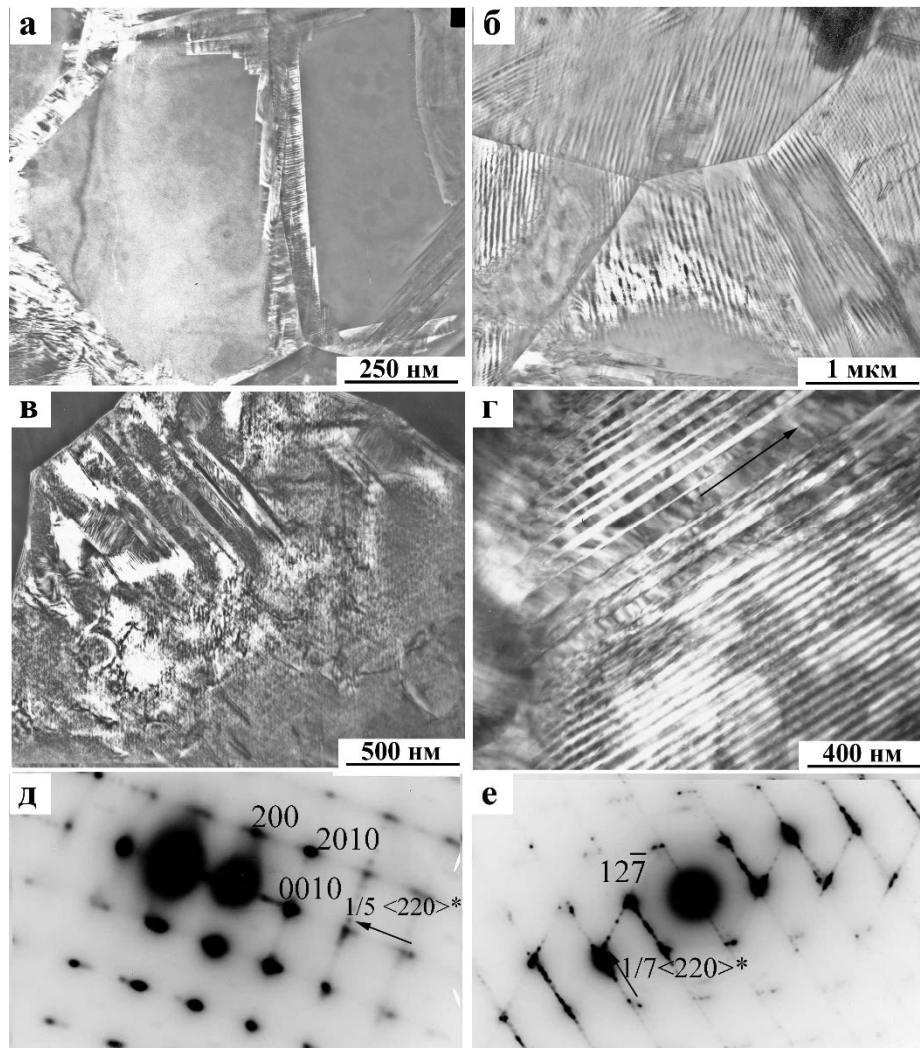


Рисунок 5.8 – ПЭМ-изображения и соответствующие электронограммы БЗР-сплава при комнатной температуре (а, в, д) и при 170К (б, г, е).

В БЗР сплаве, полученном спиннингованием, прямое ТМП происходило в более узком интервале температур 294-286 К (таблица 5.2, 5.3). Поэтому уже при комнатной температуре удалось установить его некоторые особенности в мелкозернистом БЗР сплаве по сравнению с исходным литым крупнозернистым сплавом-прототипом (см. рисунок 5.3-5.8). Отчетливо выявился зернограничный механизм начала 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 (рисунок 5.8 а, в, д). При охлаждении *in situ* ТМП завершилось во всех зернах с образованием попарно двойникового 14М-мартенсита однопакетной морфологии (рисунки 5.8 б, г, е). Таким образом, первоначально двухфазный при комнатной температуре ( $L2_1 + 10M$ ) -сплав испытал двухступенчатое аустенит – мартенсит – мартенситное превращение  $L2_1 \rightarrow 10M \rightarrow 14M$ , поскольку его микродифракции теперь содержали дополнительные экстрарефлексы типа  $1/7(220)^*$  (рисунок 5.8 е). Однако, по-прежнему, присутствовали отдельные более широкие недвойникованные пластинчатые кристаллы тетрагонального немодулированного мартенсита 2М, отмеченного стрелкой на

рисунке, которые, по-видимому, могут сохраняться при охлаждении (см. рисунок 5.8 г). В БЗР сплаве по данным ПЭМ удалось установить ориентационные соотношения (ОС) всех фаз L2<sub>1</sub>, 10М, 14М, 2М:

$$\begin{aligned} &\{011\} L2_1 // (001)10M // (001)14M // (111)2M; \\ &\langle 0-11 \rangle L2_1 // [100]10M // [100]14M // [2-1-1]2M. \end{aligned}$$

ТПП в литых и БЗР сплавах происходило последовательно по схеме L2<sub>1</sub> → 10М → 14М (рисунки 5.1, 5.2). В отличие от БЗР сплава, особенностью исходного литого сплава являлась, как было отмечено, некоторая неполная обратимость данной последовательности при нагреве: 14М → L2<sub>1</sub>. Вместе с тем, УМЗ структура БЗР сплава сохранила сильную кубическую кристаллографическую текстуру даже после отжига при 1073К, что отчетливо видно, как из анализа соотношения интенсивностей брэгговских отражений аустенита и мартенсита БЗР-сплава (ср. рисунки 5.1, 5.2), так и из его ДОРЭ - изображений (рисунок 5.9).

Отжиг БЗР сплава при 1073 К (в течение 5 и 72 ч) привел к возрастанию размеров зерен от нескольких до десятков микрометров и их более равномерно ограниченной форме.

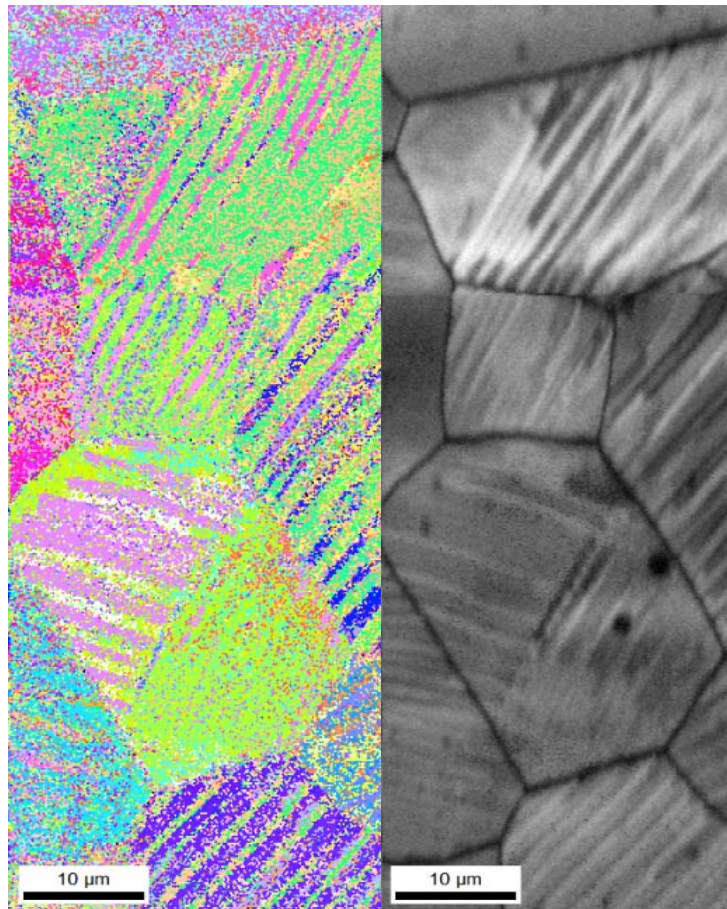


Рисунок 5.9– Карты распределения двойникованной зеренной микроструктуры БЗР– сплава после отжига 1073К, 72 ч, по их линейным размерам и кристаллографическим ориентациям, полученные по методу ДОРЭ РЭМ. Дискретный контраст микродвойниковой структуры обусловлен шагом сканирования, превышающим линейные размеры тонких вторичных нанодвойников.

Однопакетный характер морфологии мартенсита в целом в БЗР-сплаве сохранился. Кроме того метод ДОРЭ подтвердил в БЗР сплаве расчетные данные разориентировки двойников друг относительно друга, которая равна  $86 \pm 1^\circ$ .

*5.1.3 Физические свойства сплавов  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ .* Из рисунков 5.10 и 5.11 видно, что в зависимости от способа синтеза сплавов поведение  $\rho(T)$ , как и  $\chi(T)$ , сильно изменялось в окрестности температур ТМП. Для БЗР сплава в достаточно узком интервале температур между кривыми  $\rho(T)$ , полученными при охлаждении и нагреве, наблюдался совершенно симметричный гистерезис, практически полностью воспроизводимый при многократных циклах "нагрев – охлаждение" в образце (рисунок 5.10 б). 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 наблюдается, был значительно больше, чем в быстрозакаленном (рисунок 5.10а). Как видно из рисунка 5.10 а, 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 интерпретируются как начало и конец второго мартенсит-мартенситного превращения. При нагреве с ростом температуры  $\rho(T)$  увеличивалось, но при фазовом переходе из

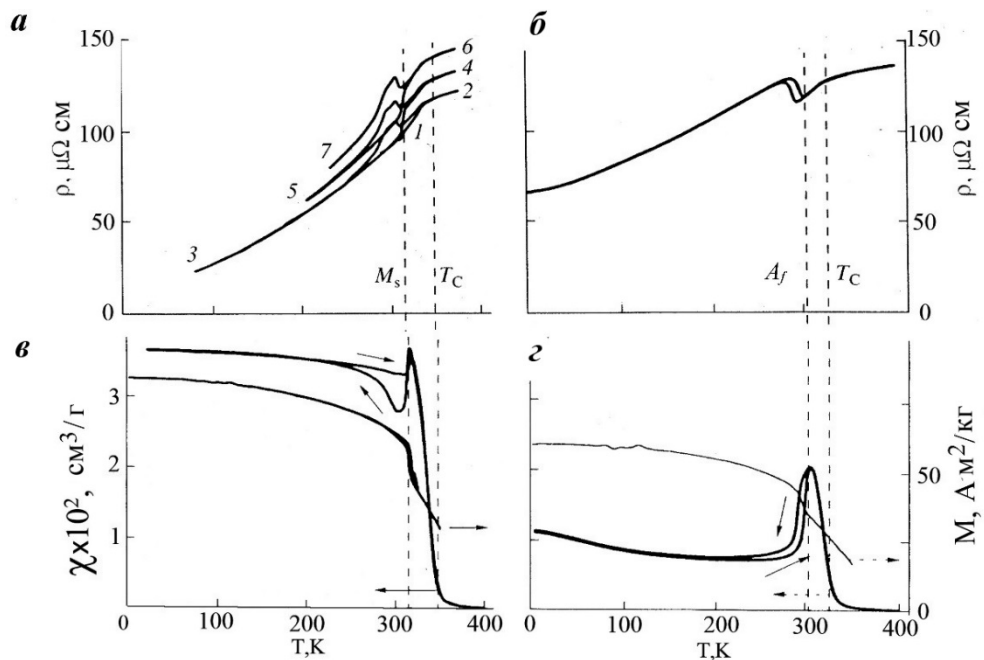


Рисунок 5.10–Температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$ , восприимчивости  $\chi(T)$  (стрелки указывают шкалу) и намагниченности  $M(H)$  исходного литого (а, в) и быстрозакаленного (б, г) сплава; намагниченность  $M$  измеряли при  $H = 4$  МА/м, а восприимчивость  $\chi(T)$  при  $H = 80$  кА/м.

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 была несколько 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 исходного сплава (рисунок 5.10а). Такое аномальное поведение  $\rho(T)$  литого сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  можно объяснить, по-видимому, только прогрессирующим механическим разрушением хрупкого литого 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  $\rho(T)$  были определены критические температуры ТМП, интервалы между ними и гистерезис ТМП (таблица 5.2, 5.3). Обращает на себя внимание, что в сильном магнитном поле напряженностью  $H=4$  МА/м данные температуры увеличились на 4-8 К по сравнению с температурами исходного БЗР-сплава (см. рисунок 5.11).

Результаты измерений магнитной восприимчивости  $\chi$ , намагниченности  $M$ , а также удельного электросопротивления  $\rho$  в магнитном поле, приведены на рисунках 5.10 в, г и 5.11. Видно, что в БЗР сплаве величина намагниченности  $M(H)$  при  $H=4$  МА/м и, соответственно, спонтанного момента, измеренная при  $T=2$  К, уменьшились практически в полтора раза (рисунок 5.10 г). В области низких температур низкополевая ( $H<80$  кА/м) магнитная восприимчивость снизилась примерно в три раза.

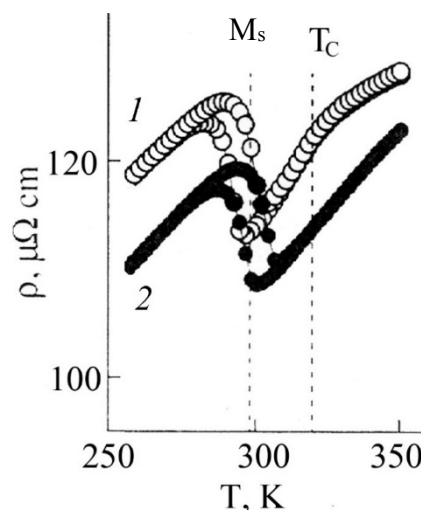


Рисунок 5.11 – Электросопротивление  $\rho(T)$  БЗР- сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  в нулевом магнитном поле (кривая 1) и в поле  $H=4$  МА/м (кривая 2) в зависимости от температуры.

Вследствие химической гомогенизации, некоторого атомного разупорядочения и измельчения зеренной структуры БЗР сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  поведение магнитных характеристик

существенно отличалось также в окрестности температур магнитного и структурного превращений. Из сравнения рисунок 5.10 в, г, видно, что в БЗР сплаве радикально изменился вид гистерезиса между кривыми  $\chi(T)$ , измеренными 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.

Сравнение температурных зависимостей  $\rho(T)$ , измеренных в нулевом магнитном поле и при  $H = 4$  МА/м, убедительно демонстрирует, что под действием приложенного магнитного поля температуры ТМП возрастают:  $M_s$ ,  $M_f$  на 4 К, а  $A_s$ ,  $A_f$  – даже вдвое больше (сравни кривые на рисунке 5.11).

## 5.2 Сплав $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$

*5.2.1 Рентгеноструктурный анализ сплава  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ .* Был выполнен РСФА сплавов как в литом, так и в БЗР состоянии (рисунки 5.12, 5.13). По данным РСФА литой сплав находился в состоянии 2М-мартенсита, тогда как БЗР сплав при комнатной температуре был в аустенитном состоянии (см. таблица 5.5) и лишь при дальнейшем криогенном охлаждении испытал ТМП в 14М-фазу (рисунок 5.13).

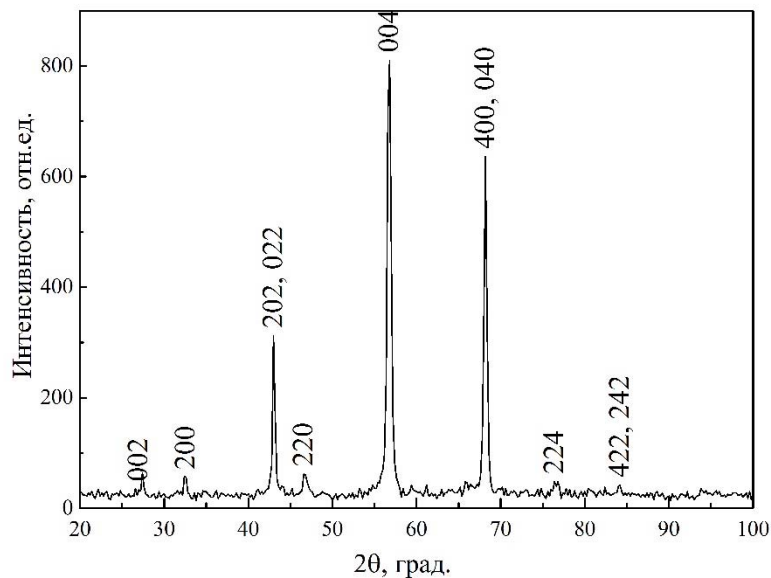


Рисунок 5.12 – Рентгенограмма 2М-мартенсита литого сплава  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ .

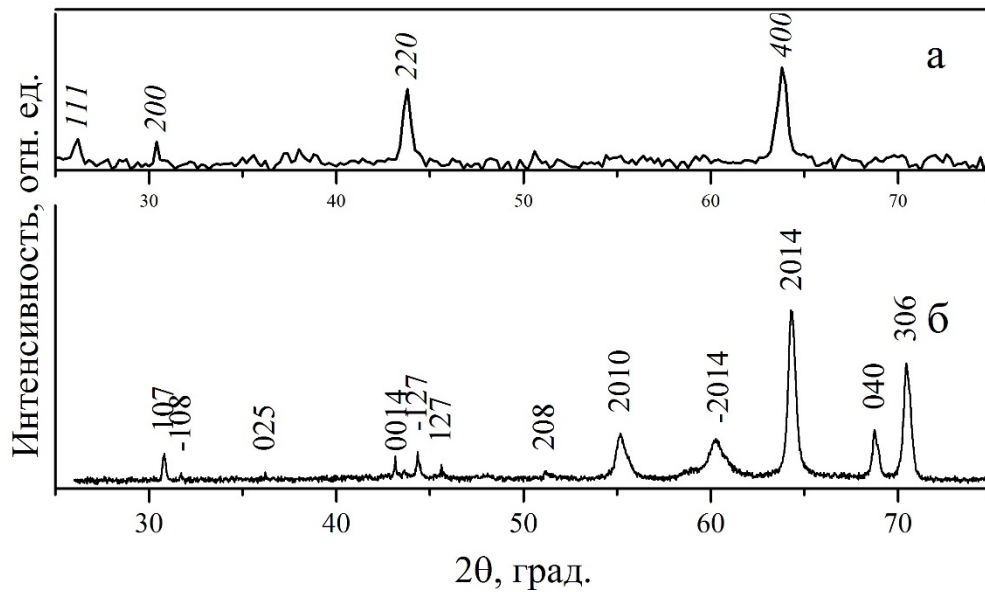


Рисунок 5.13 – Рентгенограммы БЗР сплава  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$  в состоянии  $L_{21}$ -аустенита (при комнатной температуре) (а) в состоянии 14М-мартенсита (при 150К) (б).

Таблица 5.5– Параметры решетки  $L_{21}$ -аустенита и мартенситных фаз 2М и 14М при комнатной температуре и при 150К в сплаве  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ .

Состав и тип мартенсита	Мартенсит				$L_{21}$
	a, нм	b, нм	c, нм	$\beta, ^\circ$	a, нм
$Ni_{54}Fe_1Mn_{21}Ga_{25}$ литой/2М	0.550	0.550	0.649	90	5.815
$Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ БЗР/14М	0.423	0.546	2.934	93	0.5818

5.2.2 Особенности микроструктуры сплавов  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ . Размеры зерен в исходном литом сплаве достигают единиц миллиметров, при этом также весьма велик их разброс по размерам, морфологии и химическому составу вследствие ликвации в процессе затвердевания, приводящей к флуктуациям до 0.5–1.0 ат. % от номинального состава по всем элементам (рисунок 5.14). При комнатной температуре литой сплав - прототип БЗР сплава – имел в пределах зерен пакетную морфологию внутренне двойникового мартенсита (рисунок 5.15). БЗР сплав находился еще в состоянии аустенита (рисунок 5.16). Как следует из приведенных наиболее типичных РЭМ и ПЭМ изображений, микродвойники варьировали по толщине и их огранке: плоской, клиновидной (рисунки 5.14а, в, 5.15а, б) или извилистой (рисунки 5.14б, 5.15в). В утолщённых кристаллах мартенсита всегда наблюдались тонкие вторичные нанодвойники. Преимущественно на границах зерен присутствовали включения избыточных фаз, во всяком случае, оксидов и сульфидов марганца, определенных нами методом микрорентгеноспектрального анализа на РЭМ.

БЗР сплав, напротив, при комнатной температуре находился в состоянии метастабильного высокотемпературного аустенита (рисунок 5.16). Эффекты ликвации и включения практически не наблюдались. ПЭМ электролитически утоненных фольг подтвердила, что высокотемпературная аустенитная фаза в БЗР сплаве имела атомноупорядоченную по типу  $L2_1$  кристаллическую УМЗ структуру, о чем свидетельствовали наблюдаемые на микроэлектроннограммах сверхструктурные рефлексы типа 111 и 200 (рисунок 5.17). При этом на ПЭМ изображениях аустенита на фоне ярко выраженного твидового перекрестного или однонаправленного контраста дифракционного происхождения были видны парные сверхдислокации (рисунки 5.17в, д). Типичными признаками деформационного происхождения твида являлись не только закономерный характер его погасаний, но и кристаллографическая направленность вдоль следов пересечения плоскостей типа  $\{110\}L2_1$  с поверхностью фольги (см. рисунок 5.17в, д, 5.18 б, в). Интенсивность твидового контраста также зависела от действующего отражения (сравни рисунок 5.17, 5.18). На контурах экстинкции данный контраст был максимальным.

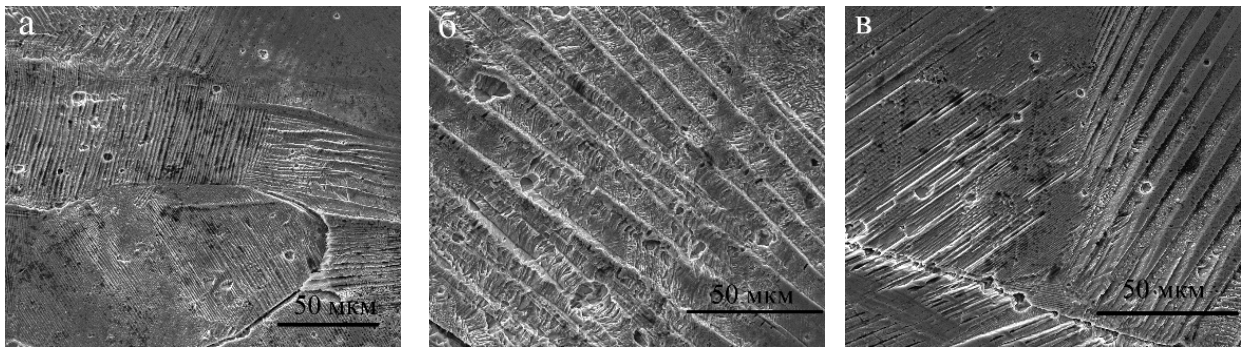


Рисунок 5.14 – Типичные РЭМ- изображения пакетной структуры мартенсита в литом сплаве в исходном состоянии.

Характерной чертой микроэлектроннограмм  $L2_1$  –аустенита, связанной с твидом, являлось присутствие протяженных эффектов диффузного рассеяния в виде нерадиальных тяжей. Они, как показали эксперименты по наклону образцов и следовой кристаллографический анализ, представляли собой следы пересечения сферы Эвальда с диффузными слоями, расположенными по плоскостям  $\{111\}^*$  обратной решетки  $L2_1$ . Наибольшую интенсивность нерадиальные тяжи по направлениям  $\langle 110 \rangle^*$  имели вблизи структурных рефлексов (рисунки 5.17 г, е, 5.18 г).



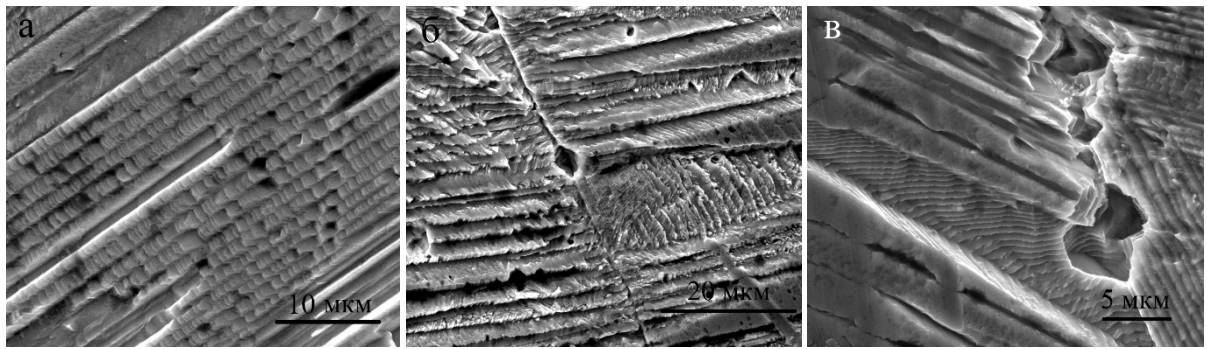


Рисунок 5.15– Типичные РЭМ- изображения литого сплава в мартенситном состоянии.

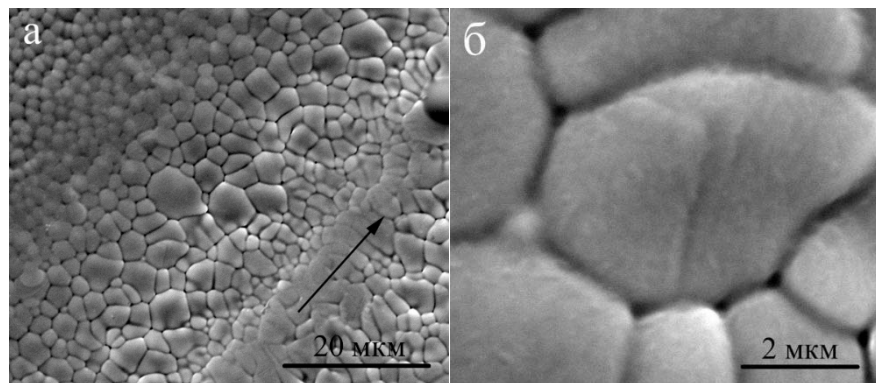
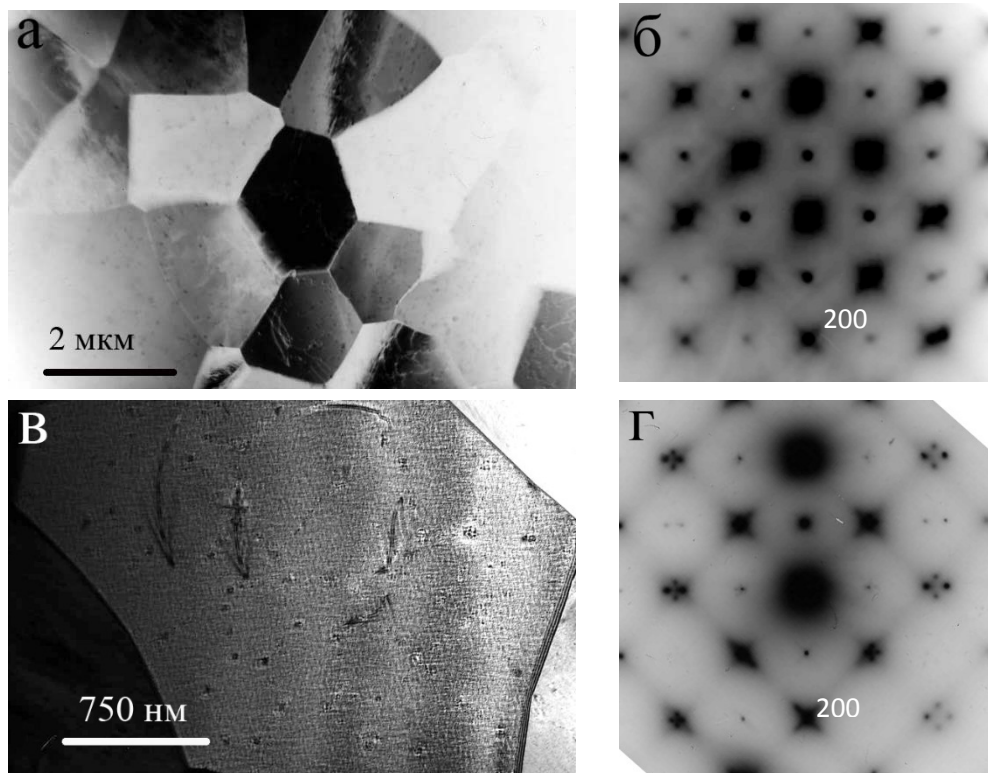


Рисунок 5.16– РЭМ- изображения БЗР сплава в исходном состоянии. Стрелкой показано направление вдоль ленты.



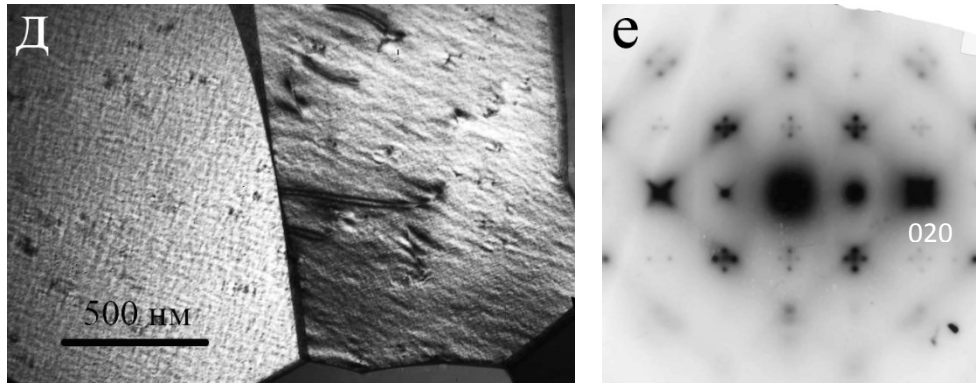


Рисунок 5.17 –Светлопольные ПЭМ- изображения (а, в, д) и микроэлектронogramмы (б, г, е, ось зоны [001]) БЗР сплава в предмартенситном аустенитном состоянии.

Важная отличительная особенность данного предмартенситного диффузного рассеяния электронов – наличие усилений интенсивности, расположенных на тяжах по  $\langle 110 \rangle^*$  в положениях  $1/6 \langle 220 \rangle^*$  (или  $1/3 \langle 110 \rangle^*$ ) (рисунки 5.17, 5.18). Они более четко видны при температурах ниже  $T_c$ , но наблюдались и в парамагнитном аустените в экспериментах *in situ* при нагреве в ПЭМ. На рисунке 5.18 приведены микроэлектронogramмы с осью зоны отражающих плоскостей (о.з.) типа [001]  $L2_1$  в точном положении (б) и после наклона фольги на несколько градусов вращением вокруг осей [010] (г) и [100] (е). 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 микродифракциях особенно четко видны «четверки» или «двойки» развернутых под углом  $45^\circ$  к направлению типа  $\langle 110 \rangle^*$  экстрарефлексов. Их происхождение связано с "проколами" сферы отражения Эвальда интенсивными тяжами по  $\langle 110 \rangle^*$ , не принадлежащими данному сечению обратной решетки. Полученные дифракционные результаты достаточно убедительно доказывают, что нанодоменное предмартенситное состояние в исходной средней  $L2_1$ -решетке обусловлено модулированными периодическими атомными сдвигами в пределах каждого отдельного нанодомена утроенной волной поперечных смещений  $3 \cdot (110)[\bar{1}10]$ , и это хорошо согласуется с нейтронными измерениями мягкомодного поведения сплавов  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ .

При комнатной температуре литой сплав, как уже ранее отмечалось при анализе данных РЭМ, находился в мартенситном состоянии (см. рисунок 5.14, 5.15).

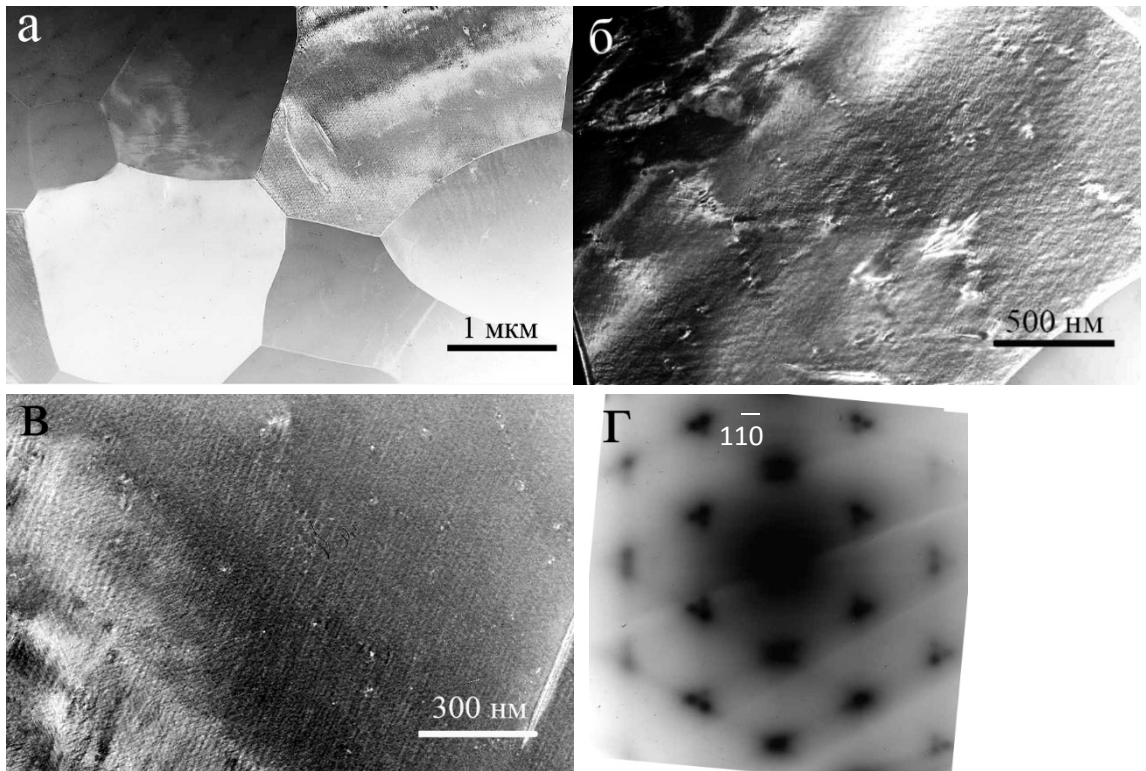


Рисунок 5.18– Светло- (а) и темнопольные (б, в) ПЭМ- изображения и микроэлектронограмма с о.з., близкой  $[111] L2_1$  (г), БЗР сплава в предмартенситном аустенитном состоянии

При ПЭМ исследовании было установлено, что кристаллы тетрагонального мартенсита располагались под углом  $90^\circ$  или чаще  $120^\circ$ , как на рисунке 5.20, друг к другу и имели тонкодвойникованную субструктуру параллельно одному из семейств плоскостей  $\{110\}L2_1$ , образуя пакетно-пирамидальную морфологию (см. рисунок 5.19 а, б).

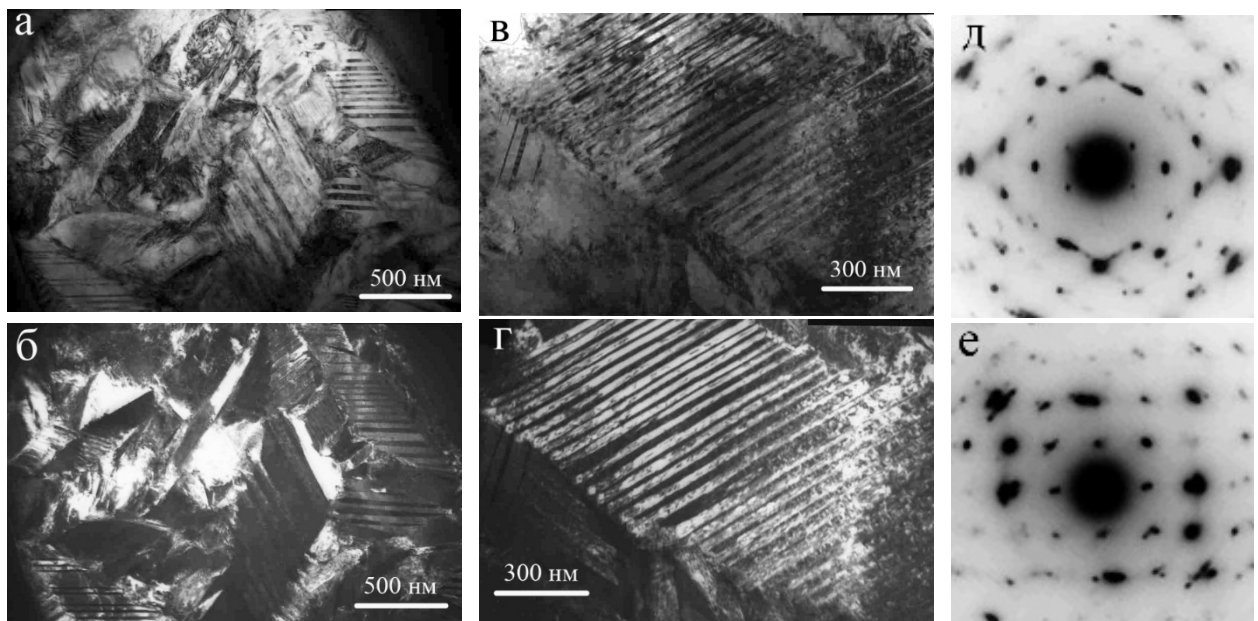


Рисунок 5.19– Светло- (а, в) и темнопольные (б, г) ПЭМ – изображения и микроэлектронограммы (д, ОЗ  $[110]L2_1$ , е, ОЗ  $[001] L2_1$ ) литого сплава в состоянии мартенсита с преимущественно тетрагональной 2М –структурой.

Габитус кристаллов, как и их микродвойников близок  $\{110\}L2_1$ . Нагрев в колонне ПЭМ выше температуры обратного ТМП позволил выявить их собственную аустенитную зеренную структуру и аналогичные наблюдаемым в БЗР сплаве эффекты диффузного рассеяния электронов (рисунок 5.21). Охлаждение ниже комнатной температуры в колонне

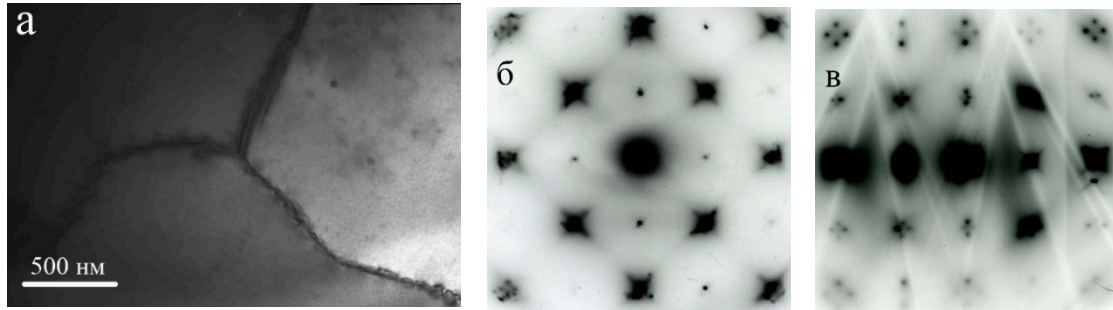


Рисунок 5.20– Светлопольное ПЭМ- изображение (а) и микроэлектронограммы (б, в, ОЗ [100]  $L2_1$ ) литого сплава в предмартенситном состоянии при нагреве до 400 К.

ПЭМ приводило к реализации ТМП в БЗР сплаве (рисунки 5.21, 5.22). При этом оказалось, что вначале в аустените явно происходило формирование тонкопластинчатого длиннопериодного 10М-мартенсита с габитусом, близким  $\{110\}L2_1$  (рисунок 5.21).

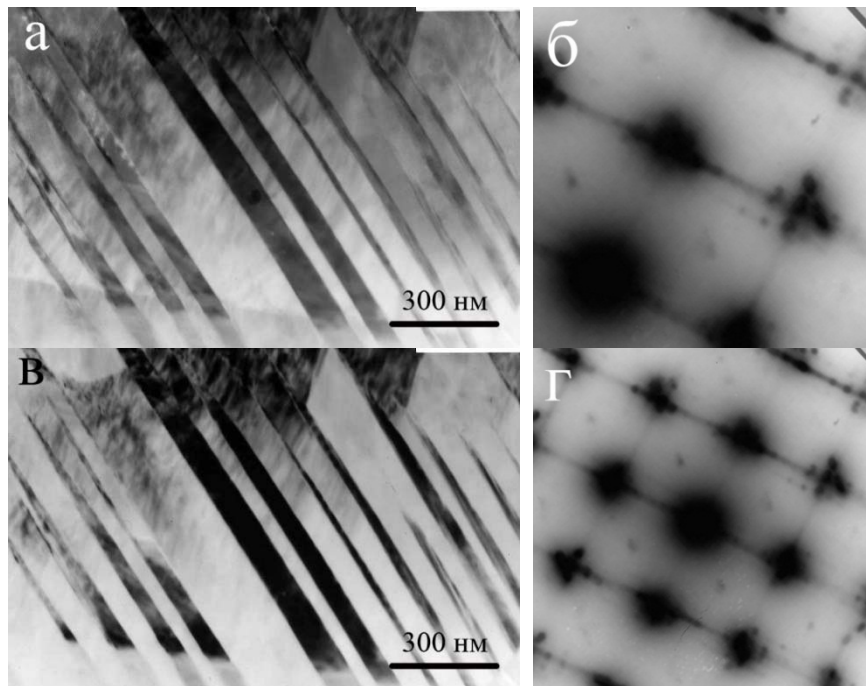


Рисунок 5.21– Светло- (а) и темнопольное (в) ПЭМ- изображения БЗР сплава в 10М мартенситном состоянии и соответствующие микроэлектронограммы (б, г, ОЗ [010] 10М) при 270 К.

Микродифракционные картины, полученные от тонкопластинчатого 10М-мартенсита (они приведены на рисунке 5.21 б, г), содержали ряды эквидистантных экстрарефлексов типа  $1/5\langle 220 \rangle^*$  вдоль одного или двух определенных направлений (бывших  $\langle 110 \rangle^* L2_1$ ). При дальнейшем охлаждении в БЗР сплаве, полученном спиннингованием, происходило *in situ* второе мартенсит-мартенситное 10М  $\rightarrow$  14М превращение с сохранением той же пакетной морфологии

попарно двойникованного 14М–мартенсита, о чем свидетельствовали микродифракции, которые теперь содержали дополнительные экстрарефлексы другого типа  $1/7\langle 220 \rangle^*$  (рисунок 5.22).

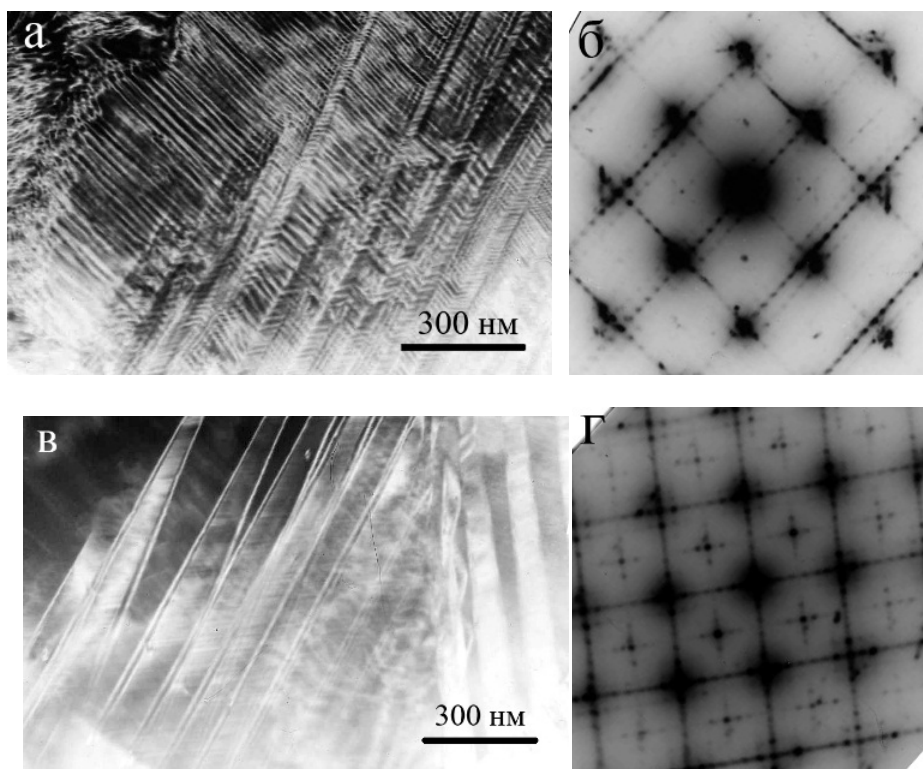


Рисунок 5.22 – ПЭМ- изображения (а, в) и электронограммы (б, г, ОЗ [010]14М) 14М – мартенсита БЗР сплава при 150 К.

Таким образом, первоначально аустенитный при комнатной температуре БЗР L2<sub>1</sub> сплав испытал при охлаждении двухступенчатое аустенит – мартенсит – мартенситное превращение L2<sub>1</sub>→10М→14М, которое при обратном нагреве было полностью обратимым.

**5.2.3 Физические свойства сплавов.** Качественно зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  сплава в литом крупнозернистом и УМЗ БЗР состояниях вели себя практически одинаковым образом. Результаты их температурных измерений приведены на рисунке 5.23.

Некоторая характерная особенность в поведении  $\rho(T)$  в виде гистерезиса наблюдалась в окрестности температур ТМП (вставка на рисунке 5.23а). Кроме того, в литом сплаве интервал ТМП был выше и не полностью совпали зависимости  $\rho(T)$  в циклах при охлаждении от 300К, последующем нагреве и вновь охлаждении (рисунок 5.23а). Данные измерений абсолютной дифференциальной термоЭДС, приведенные на рисунке 5.23 б, также демонстрировали гистерезис при цикле ТМП, отражая перестройку не только кристаллической структуры, но и электронной подсистемы сплава в межкритическом интервале температур.

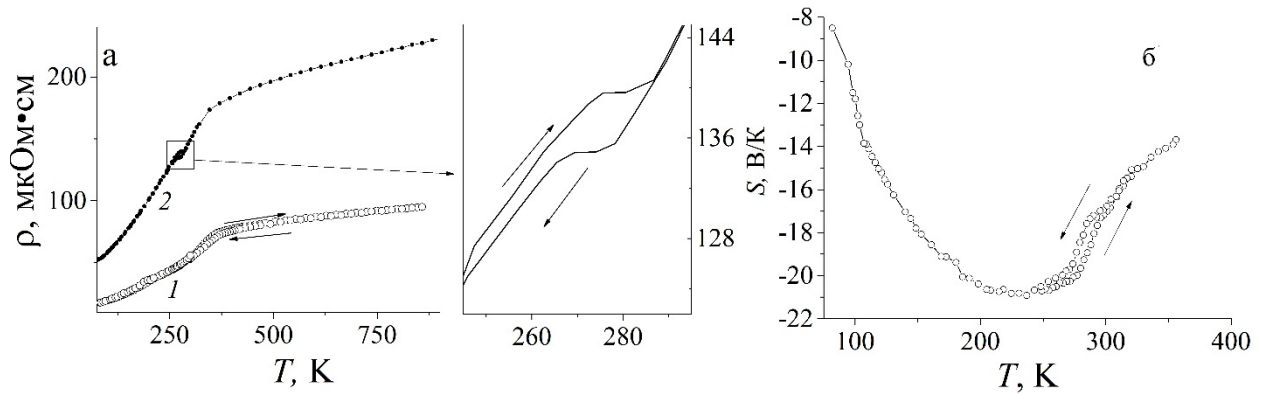


Рисунок 5.23– Температурные зависимости электросопротивления образцов в БЗР состоянии, кривая 2, в литом состоянии, 1 (а), и термоЭДС БЗР сплава (б).

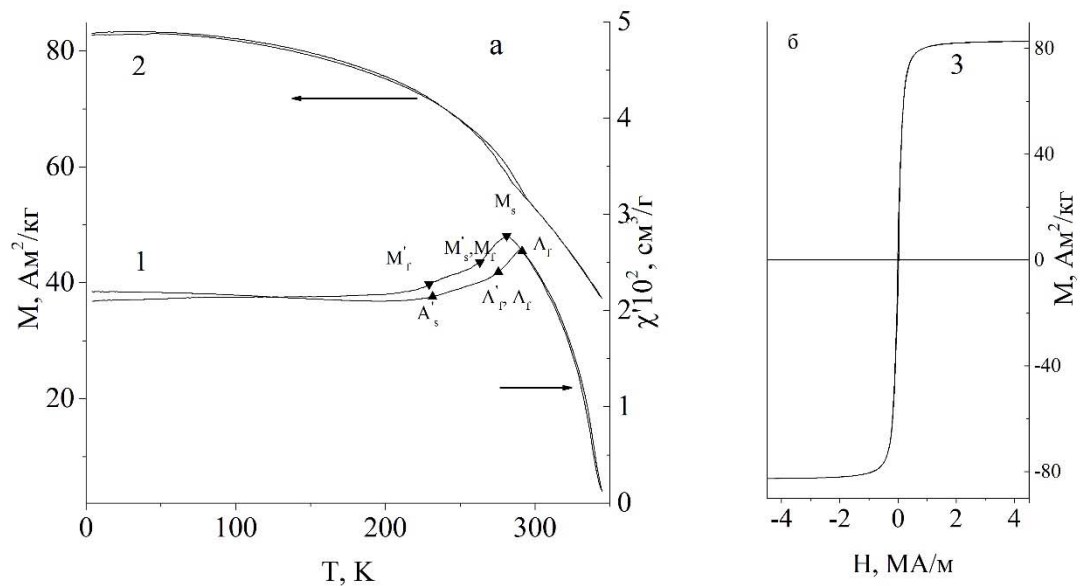


Рисунок 5.24 – Температурные зависимости действительной составляющей динамической магнитной восприимчивости  $\chi'(T)$ , измеренной в переменном магнитном поле с амплитудным значением напряженности 80 кА/м частотой 80 Гц, кривая 1, и квазистатической намагниченности  $M(T)$  в магнитном поле 4 МА/м, кривая 2 (а), и петля гистерезиса намагниченности  $M(H)$  при 4.2 К, кривая 3 (б), БЗР-сплава ( $T_c=345$  К).

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi'(T)$ , намагниченности  $M(T)$ , а также петля гистерезиса намагниченности при 4.2К БЗР сплава приведены на рисунке 5.24 а и б. Кривые намагничивания сплава имеют обычный для ферромагнетиков вид с малой шириной петли гистерезиса  $\Delta H < 30$ КА/м (рисунок 5.24 б). В БЗР сплаве наблюдался гистерезис между кривыми  $\chi'(T)$  и  $M(T)$ , измеренными при охлаждении и нагреве образцов (рисунок 5.24 а). При этом в температурном интервале, в котором реализуется гистерезис  $\chi'(T)$ , можно выделить две стадии  $L2_1 \leftrightarrow 10M \leftrightarrow 14M$  ТМП, как и в случае измерений термоЭДС, обозначенные соответствующими критическими температурами начала и конца прямого ( $M_s, M_f$ ) и обратного

( $A_s$ ,  $A_f$ ) ТМП. Они были определены по температурам начала и конца гистерезисов  $\rho(T)$ ,  $S(T)$ ,  $\chi'(T)$  и  $M(T)$  методом двух касательных (таблица 5.6).

Таблица 5.6– Температуры прямого и обратного ТМП сплава  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ .

Свойство	$M_s$ , К	$M_f, M_s'$ , К	$M_f'$ , К	$A_s'$ , К	$A_f', A_s$ , К	$A_f$ , К
S(T)/БЗР	285	270	240	250	275	290
$\rho(T)$ /БЗР	280	265			275	290
$\chi'(T)$ /БЗР	275	255	210	225	270	290
M(T)/БЗР	<b>285</b>	255	-	-	265	<b>295</b>
$\rho(T)$ /лит	360	290	-	-	310	380

\*отмеченные штрихом температуры второго перегиба кривых вследствие ТМП  $10M \leftrightarrow 14M$

Видно, что с учетом погрешностей измерений различными методами критические температуры качественно достаточно хорошо совпадают (особенно  $M_s$  и  $A_f$ ). Вместе с тем, по кривым  $\chi'(T)$  и  $\alpha$  определяются более низкие температуры  $M_f'$  и  $A_s'$ , чем по термоЭДС, возможно выявляя их особую чувствительность к методу измерения. При этом данные точки вообще не выявляются по кривым  $\rho(T)$  и  $M(T)$ . Сравнение температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi'(T)$  и намагниченности  $M(T)$ , измеренных в магнитном поле: низком при  $H = 80$  кА/м или высоком  $H = 4$ МА/м, соответственно, убедительно демонстрирует, что под действием большого приложенного магнитного поля температуры ТМП заметно изменяются: на 10 и 5 К возрастает  $M_s$  и  $A_f$ , а двухступенчатый характер ТМП практически не определяется (см. кривые на рисунке 5.24 а). Сопоставление критических температур сплава, исследованного в настоящем разделе 5.2, и трехкомпонентного сплава-прототипа, не содержащего железа, изученного в предыдущем разделе 5.1, показало, что, во-первых, сплавы в литом состоянии отличает более широкий интервал межкритических температур. Это, безусловно, определяется их высокой химической ликвацией, крупно- и разнотернистостью. Во-вторых, для БЗР-сплавов межкритический интервал температур почти вдвое меньше, а легирование 1 ат. % Fe приводит к снижению всех критических температур на 10-20К.

*5.2.4 Эффект памяти формы в быстрозакаленных сплавах  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  и  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ .* Ленточные образцы БЗР сплава толщиной  $t = 40$  мкм и длиной 10-15 мм деформировали на цилиндрических оправках диаметром  $D = 2$  мм изгибом на  $90^\circ$  (на величину изгиба  $\gamma = 100 \% \cdot t / D = 2 \%$ ) при температуре  $\sim 290$ К, а затем проводили нагрев для реализации ЭПФ (см. фотографии рисунок 5.25). Даже 3000 таких циклов "деформация–нагрев–охлаждение" не привели к

разрушению образцов, а степень восстановления их С-образной формы по визуальной качественной оценке была полной. Еще большей термомеханической циклоустойкостью 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  $0.5 - 1.0^\circ$ , происходящего как и в случае термоциклирования температуры.

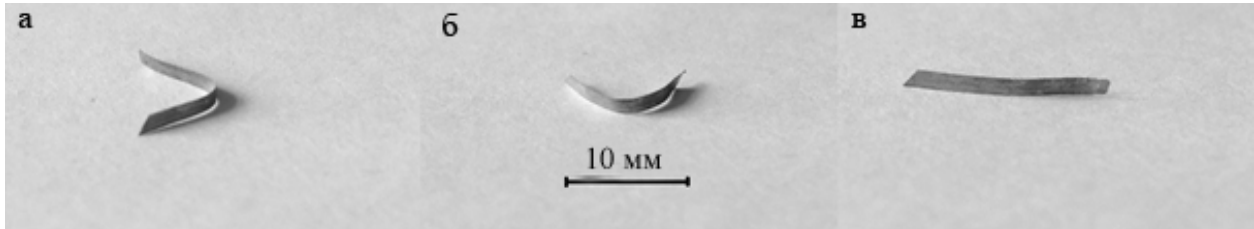


Рисунок 5.25 – Фотографии БЗР-ленты при термомеханических испытаниях для реализации ЭПФ; придание прямолинейной ленте изгибом С-образной формы (а), частичное самопроизвольное распрямление при нагреве в межкритическом интервале температур (б), полное выпрямление образца при нагреве после завершения ТМП (в).

### Выводы к главе 5

Таким образом, при проведенных в данной главе исследованиях получены следующие новые научные результаты:

1. Обнаружено, что сверхбыстрая закалка из расплава сплавов  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  и  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$  обеспечивает существенное (на 2-3 порядка) измельчение зёрненной микроструктуры, что при реализации эффектов памяти формы и термоупругих мартенситных превращений приводит к значительному возрастанию термоциклической прочности и пластичности образцов.

2. Показано, что в быстрозакаленных сплавах в полной мере реализуются предмартенситные явления, магнитный фазовый переход и высокообратимые ступенчатые термоупругие мартенситные превращения в узком интервале температур, а также связанные с ними эффекты памяти формы.

3. Установлено, что в быстрозакаленных сплавах температурный интервал петли гистерезиса физических свойств и термомагнитоупругих мартенситных превращений вдвое уменьшился, а в магнитном поле  $H=4$  МА/м сместился на 5 - 10 К в область более высоких температур. Сужение температурного гистерезиса обусловлено более высокой химической



гомогенностью сплавов благодаря предотвращению ликвационных процессов при сверхбыстром затвердевании и ультрамелкозернистой структуре.

4. Легирование 1 ат. % Fe вызвало снижение температур термоупругих мартенситных превращений в быстрозакаленном ультрамелкозернистом сплаве, как и в литом сплаве.

Результаты, представленные в главе 5, опубликованы в работах [А8, А9].

## 6 ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$

К другому современному методу сильного экстремального внешнего воздействия на структуру и свойства сплавов относится интенсивная мегапластическая деформация (МПД) [149-162]. Для исследования влияния МПД в качестве мощного лабораторного способа деформации было выбрано кручение под высоким давлением 3-5 ГПа (КВД) дисков  $\varnothing 10$ мм, толщиной 0.5мм в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре. Данный способ позволяет обеспечить МПД любых, в том числе таких хрупких материалов, к которым относятся изучаемые сплавы Гейслера. Исследование было выполнено на ферромагнитных сплавах  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ ,  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ ,  $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ ,  $Ni_{48}Co_2Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ ,  $Ni_{48}Cu_2Mn_{28.5}Ga_{21.5}$  с критическими температурами ТМП вблизи комнатной температуры (см. таблица 6.1.).

Таблица 6.1– Температуры ТМП ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ), температура Кюри, электронная концентрация, температурный гистерезис сплавов и спонтанная намагниченность сплавов, подвергшихся КВД.

Номинальный состав	$e/a$	$M_s$ , $A_m^2/kg$	$M_s$ , К	$M_f$ , К	$A_s$ , К	$A_f$ , К	$T_c$ , К	$\Delta T$
$Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$	7.62	91.0	310	280	315	335	340	15
$Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$	7.63	83.5	275	210	225	290	345	15
$Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$	7.64	86.0	312	306	325	330	375	18
$Ni_{48}Co_2Mn_{28.5}Ga_{21.5}$	7.62	85.2	283	258	271	291	394	11
$Ni_{48}Cu_2Mn_{28.5}Ga_{21.5}$	7.66	85.0	228	209	217	234	374	7

### 6.1 Особенности структуры и фазового состава сплавов после кручения под высоким давлением и отжига по просвечивающей микроскопии

Проведенные электронномикроскопические, рентгено- и электронодифракционные исследования показали следующее. Было установлено, что во всех изученных сплавах при КВД происходят практически одинаковые механоиндуцированные изменения в результате атомного разупорядочения вплоть до фрагментации кристаллической структуры, наноструктуризации и аморфизации.

КВД на 2 оборота под давлением 3ГПа в сплавах  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  и  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$  приводит к сильной фрагментации с азимутальной разориентацией наноразмерных ячеек на  $20-30^\circ$  (см. рисунок 6.1, 6.2). На микроэлектронограммах отсутствовали сверхструктурные отражения и наблюдалось диффузное размытие брэгговских отражений вдоль определенных направлений

обратной решетки (см. рисунок 6.1 в, г; 6.2 в, г). Их расшифровка показала, что матрица сплава, которой соответствовали наиболее сильные рефлексы, имеет  $\beta$ -ОЦК решетку структурного типа В2 и А2. Часть более слабых рефлексов соответствует  $\gamma$ -ГЦК решетке и определяет их структурного типа А1 рисунок, размерно-и ориентационно связанные с соотношением типа Курдюмова-Закса (рисунок 6.1 в). На темнопольных ПЭМ-изображениях наряду с равноосными ячеистыми фрагментами структуры присутствовали пластинчатые формы (отмечены стрелками) с габитусами, близкими  $\{110\}_{\beta\text{-оцк}}$  и  $\{211\}_{\beta\text{-оцк}}$ , параллельными плоскостям  $\{111\}_{\gamma\text{-гцк}}$ . С учетом наличия прямолинейных диффузных штрихов на рисунках 6.1 в,г, 6.2 г они могут быть интерпретированы как результат деформационно-индуцированного появления тонких кристаллов двойников и  $\gamma$ -мартенсита.

КВД на 5 оборотов под давлением 3 ГПа радикально изменило структуру сплавов (рисунок 6.3). По данным светло- и темнопольных ПЭМ-изображений в сплавах образовалось наноструктурное состояние с размерами нанокристаллитов 20-30 нм, матрица которых по данным расшифровки кольцевых микроэлектроннограмм имела  $\beta$ -ОЦК структуру типа В2 и А2 и, кроме того, содержала аморфные нанофрагменты, обуславливающие появление более слабых самостоятельных диффузных колец – гало (см. рисунок 6.3). При охлаждении *in situ* в ПЭМ никаких изменений не было обнаружено.

КВД на 5 оборотов под давлением 5 ГПа при качественно аналогичных ПЭМ-изображениях вызвало радикальную трансформацию микроэлектроннограмм: по результатам их расшифровки основное наносостояние сплавов имеет  $\gamma$ -ГЦК структуру (типа А1) при наличии аморфной наносоставляющей, сопровождаемой появлением сильных диффузных гало (см. рисунок 6.4; 6.5). Данный вывод согласуется с картиной прямого разрешения сплава в данном состоянии (см. рисунок 6.5).

Описанное основное состояние КВД-сплавов сохраняется после изотермических отжигов при 473К в течение 10 минут (рисунки 6.6, 6.7). После отжига при температуре 573К, 10 мин, практически перестало наблюдаться диффузное гало (см. рисунок 6.8), что может свидетельствовать о развитии процесса расстекловывания данных нанообластей. Каких-либо структурных и фазовых изменений при охлаждении до 120К выявлено не было.

Более заметные структурно-морфологические изменения в сплавах  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  и  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$  после КВД ( $n=5$ ,  $P=5$  ГПа) были отмечены после отжига 623К, 10 мин (рисунки 6.9, 6.10). Во-первых, возросли в наноразмерных пределах до 40-80 нм зерна-кристаллиты, а рефлексы по кольцам стали видны как самостоятельные индивидуальные. Во-вторых, при расшифровке микроэлектроннограмм установлено наличие смеси двухфазного состояния ОЦК (В2 и  $L_{21}$ ) со следами ГЦК (А1) фазы. При охлаждении до 120К ТМП не наблюдалось. В третьих, это имело место как при 300К, так и при охлаждении до 120К в колонне ПЭМ (ср. рисунок 6.9,

6.10). Исчезли отражения ГЦК-фазы уже после отжига 773К, 10 мин (рисунки 6.11, 6.12). В этом случае размер большинства зерен превысил 100 нм, а в структуре сплавов преобладал L21 аустенит с типичным твидовым предмартенситным контрастом (см. рисунок 6.11, 6.12 б, в). Использование криоохлаждения в ПЭМ визуализировало в данных сплавах появление длиннопериодных мартенситных структур 10М и затем 14М (см. рисунок 6.13, 6.14).

Как уже отмечалось, КВД было применено и для других ранее нами изученных метастабильных сплавов Гейслера с содержанием 21.5 ат. % Ga. Типичные аналогичные примеры ПЭМ-картин изображений и микродифракций после КВД ( $n=5$ ,  $P=5$  ГПа) и отжига при 773К в течение 10 мин представлены на рисунке 6.15, 6.16, 6.17 и 6.18 для тройного сплава и двух четверных (с 2 ат. % Cu или 2 ат. % Co), соответственно, при криоохлаждении.

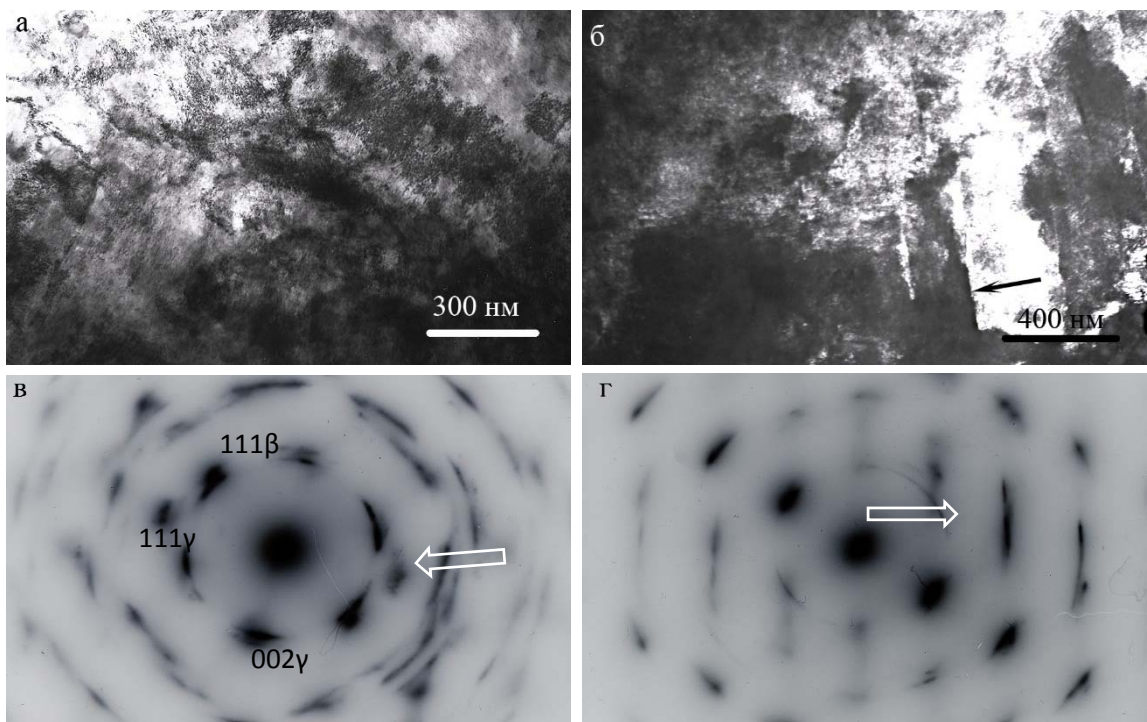


Рисунок 6.1 – ПЭМ -изображения сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=2$ ,  $P=3$  ГПа. Светлое поле (а), темное (б), соответствующие составные микроэлектронограммы (в, г). Для (в) – ось зоны  $[111]_{\beta}/[111]_{\gamma}$ , для (г) – ось зоны  $[111]_{\beta}/[115]_{\beta dv}$ . Белыми стрелками отмечены диффузные штрихи на микроэлектронограммах.

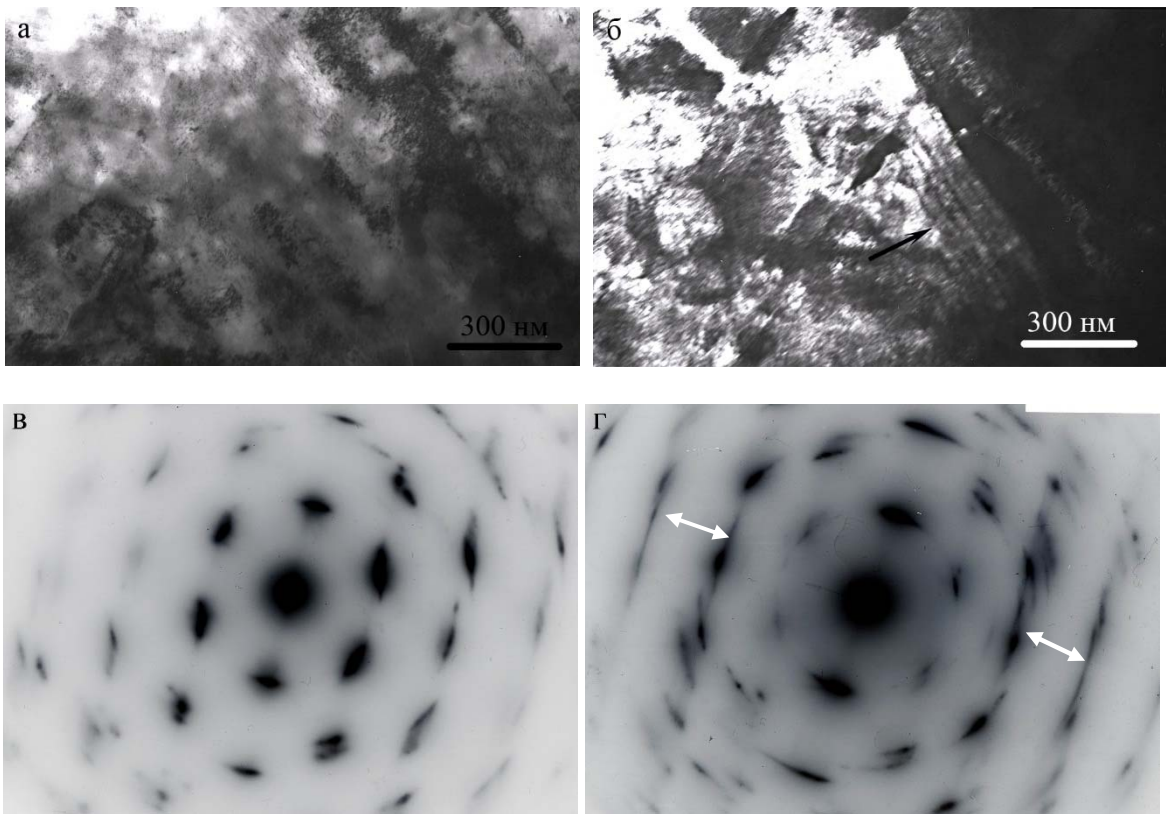


Рисунок 6.2 – ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$  подвергнутого КВД  $n=2$ ,  $P=3$  ГПа. Светлое поле (а), темное (б), соответствующие составные микроэлектроннограммы (в, г). Для (в) – ось зоны  $[110]_{\beta}/[111]_{\gamma}$ , для (г) – ось зоны  $[110]_{\beta}/[111]_{\gamma}$ . Двойными стрелками отмечены диффузные штрихи на микроэлектроннограммах.

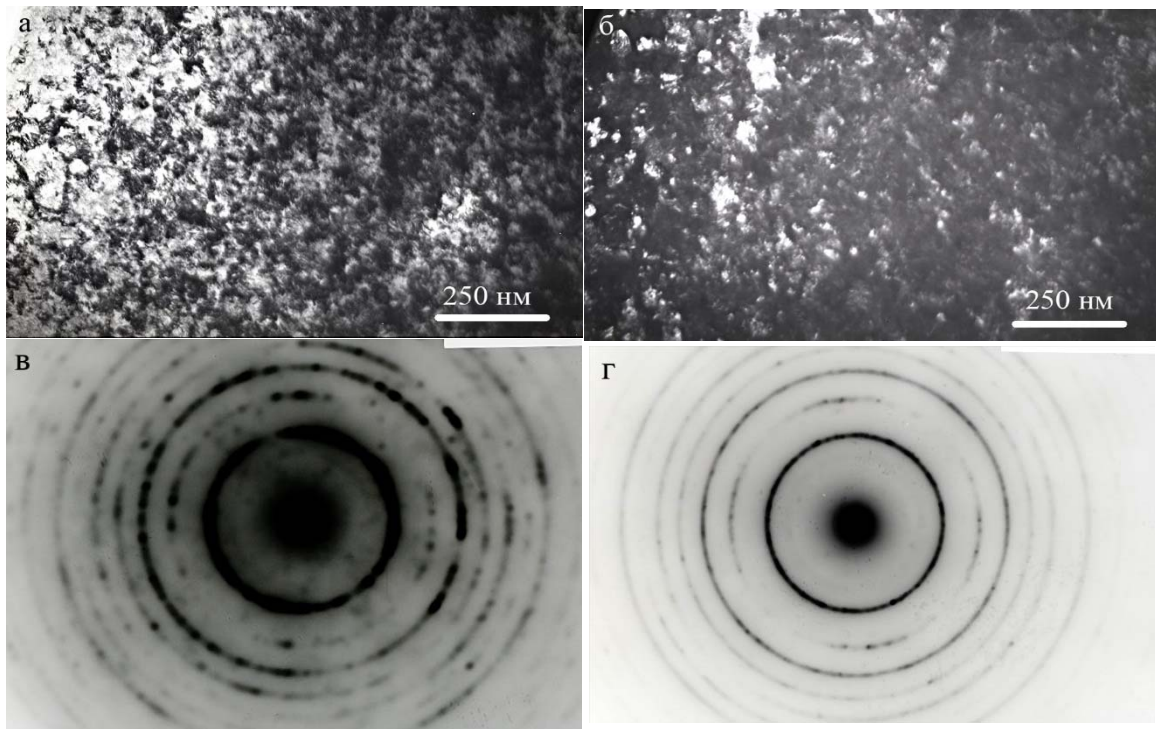


Рисунок 6.3 – ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=3$  ГПа. Светлое поле (а), темное поле (б), соответствующие микроэлектроннограммы  $\beta$ -ОЦК-фазы В2 (в-селекторная диафрагма диаметром  $\text{Ø}0.3$  мкм) и А2(г- диафрагма диаметром  $\text{Ø}1.0$  мкм).

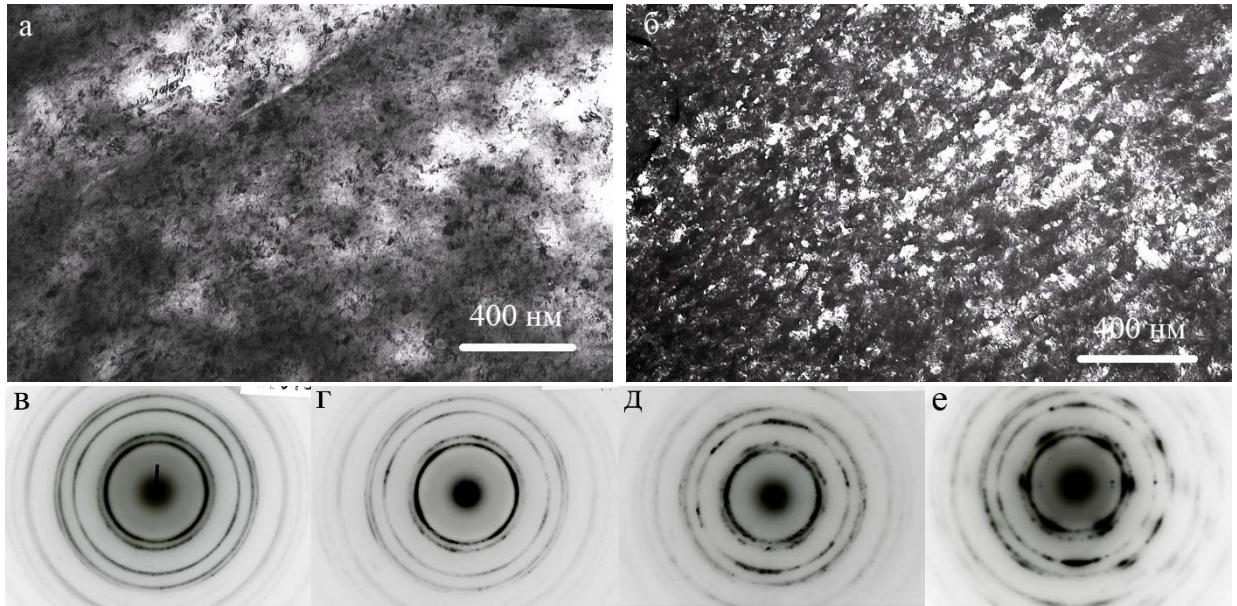


Рисунок 6.4 – ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5$  ГПа. Светлое поле (а), темное (б), соответствующие микроэлектроннограммы  $\gamma$ -ГЦК-фазы (в- е); а, б, в, д– при 293 К, г, е – при 120К; д, е –диафрагмы  $\text{Ø}0.3$  мкм.

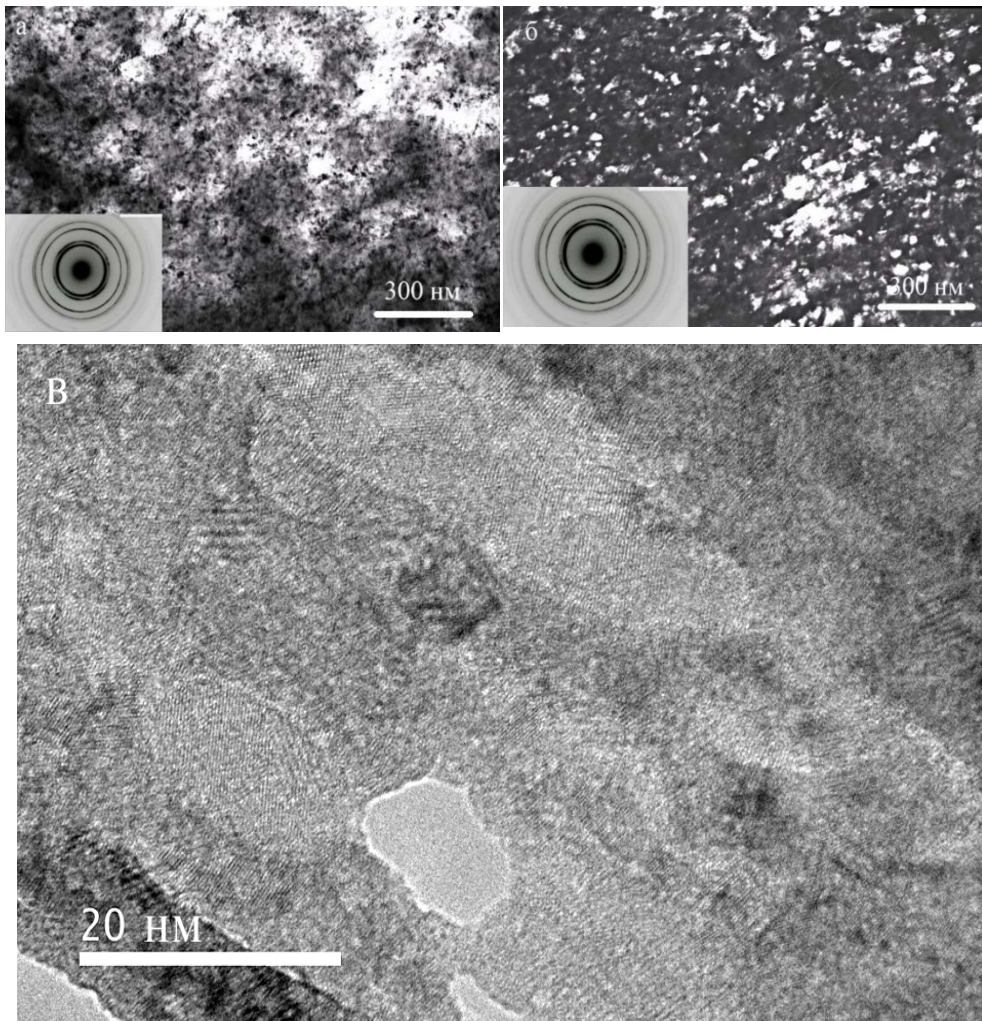


Рисунок 6.5 – ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5$  ГПа. Светлое поле (а), темное поле (б), соответствующие микроэлектроннограммы ГЦК-фазы (на вставках), прямое разрешение (в).

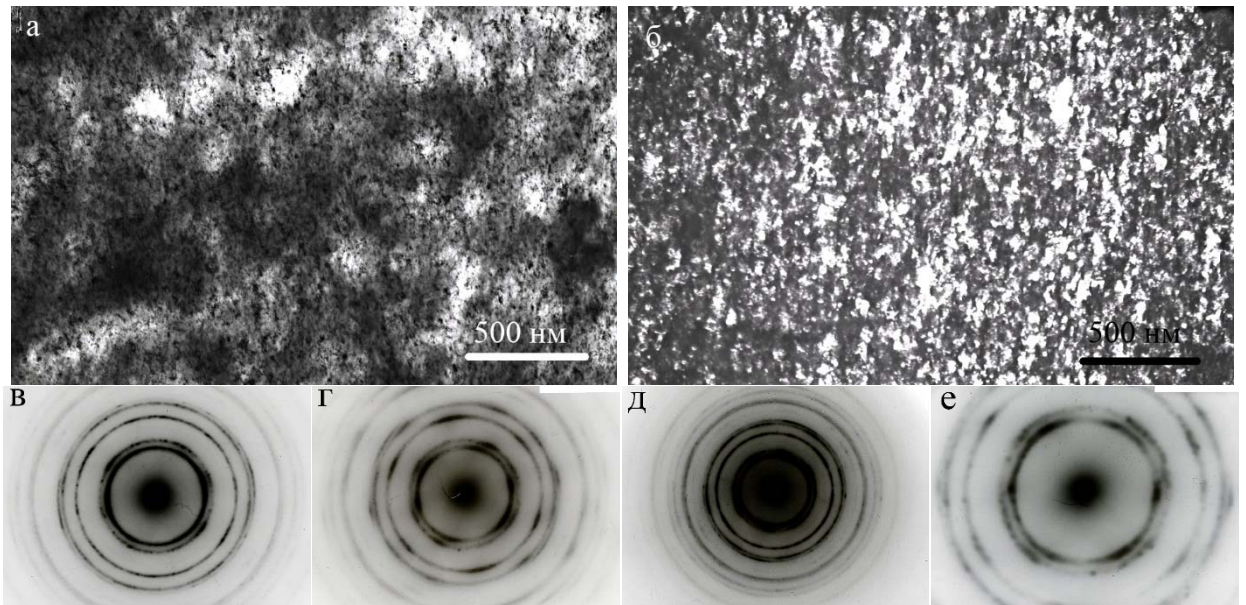


Рисунок 6.6 – ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5\text{ГПа}$  и отжигу  $473\text{К}$ ,  $10^7$ . Светлое поле (а), темное поле (б), соответствующие микроэлектронogramмы  $\gamma$ -ГЦК-фазы (в, г, д, е) на разных участках образцов и для разных диаметров селекторных диафрагм (а, г-293 К, д, е –120К; г, е – диафрагма  $\text{Ø} 0.3\text{ мкм}$ ).

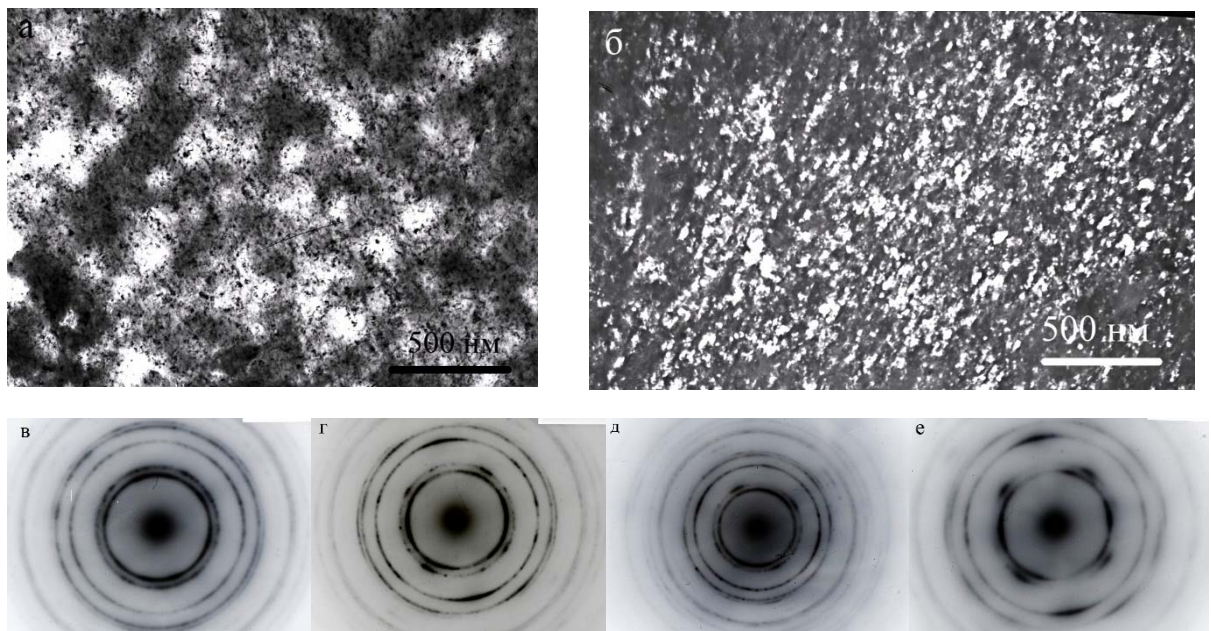


Рисунок 6.7 – ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5\text{ГПа}$  и отжигу  $473\text{К}$ ,  $10^7$ . Светлое поле (а), темное (б), соответствующие микроэлектронogramмы  $\gamma$ -ГЦК-фазы (в, г, д, е); а, б, в, г– при  $293\text{ К}$ ; д, е –120 К; г, е - диафрагма  $\text{Ø} 0.3\text{ мкм}$ .

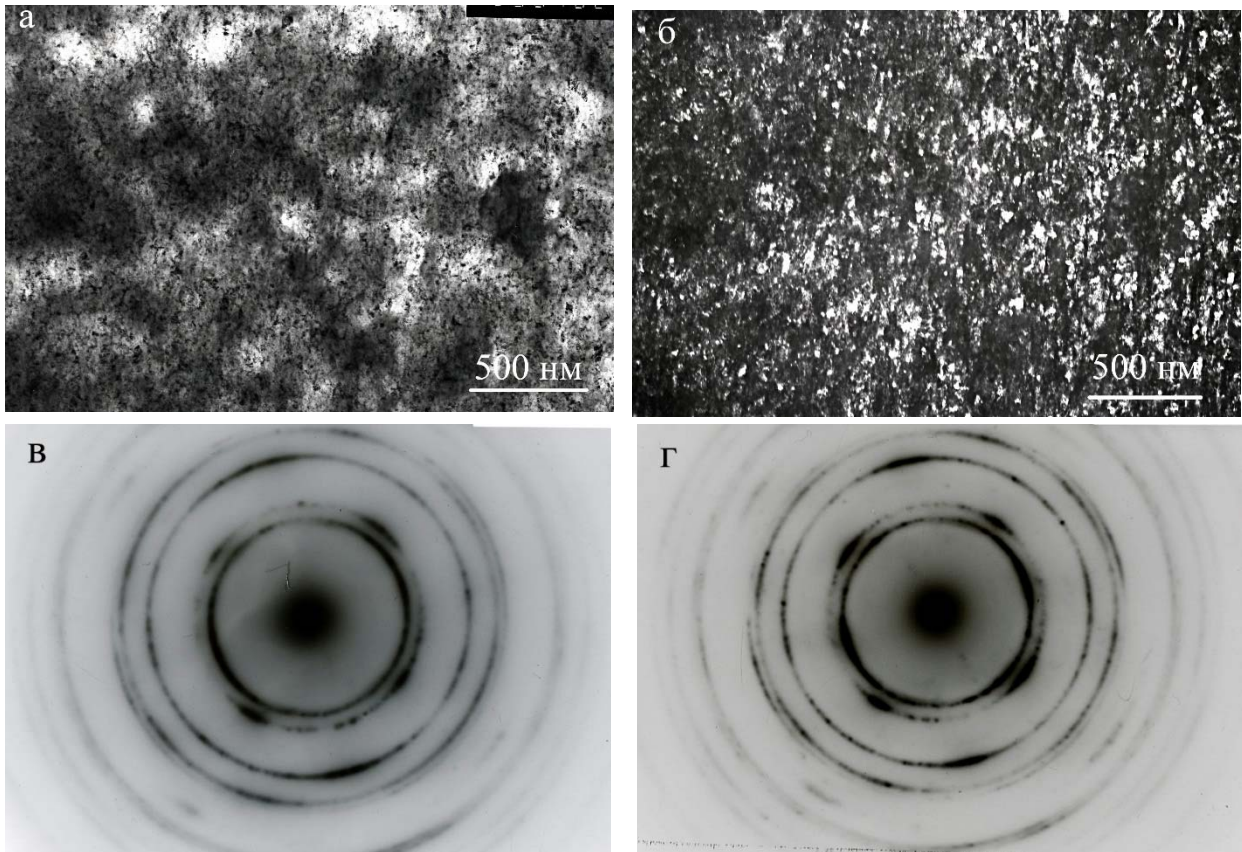


Рисунок 6.8 – ПЭМ-изображения при 130К сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5$  ГПа и отжигу 573К,  $10^7$ . Светлое поле (а), темное (б), соответствующие микроэлектронogramмы  $\gamma$ -ГЦК-фазы (в, г); а, б, в – при 293 К; г- при 120 К и диафрагме  $\varnothing 0.3$  мкм.



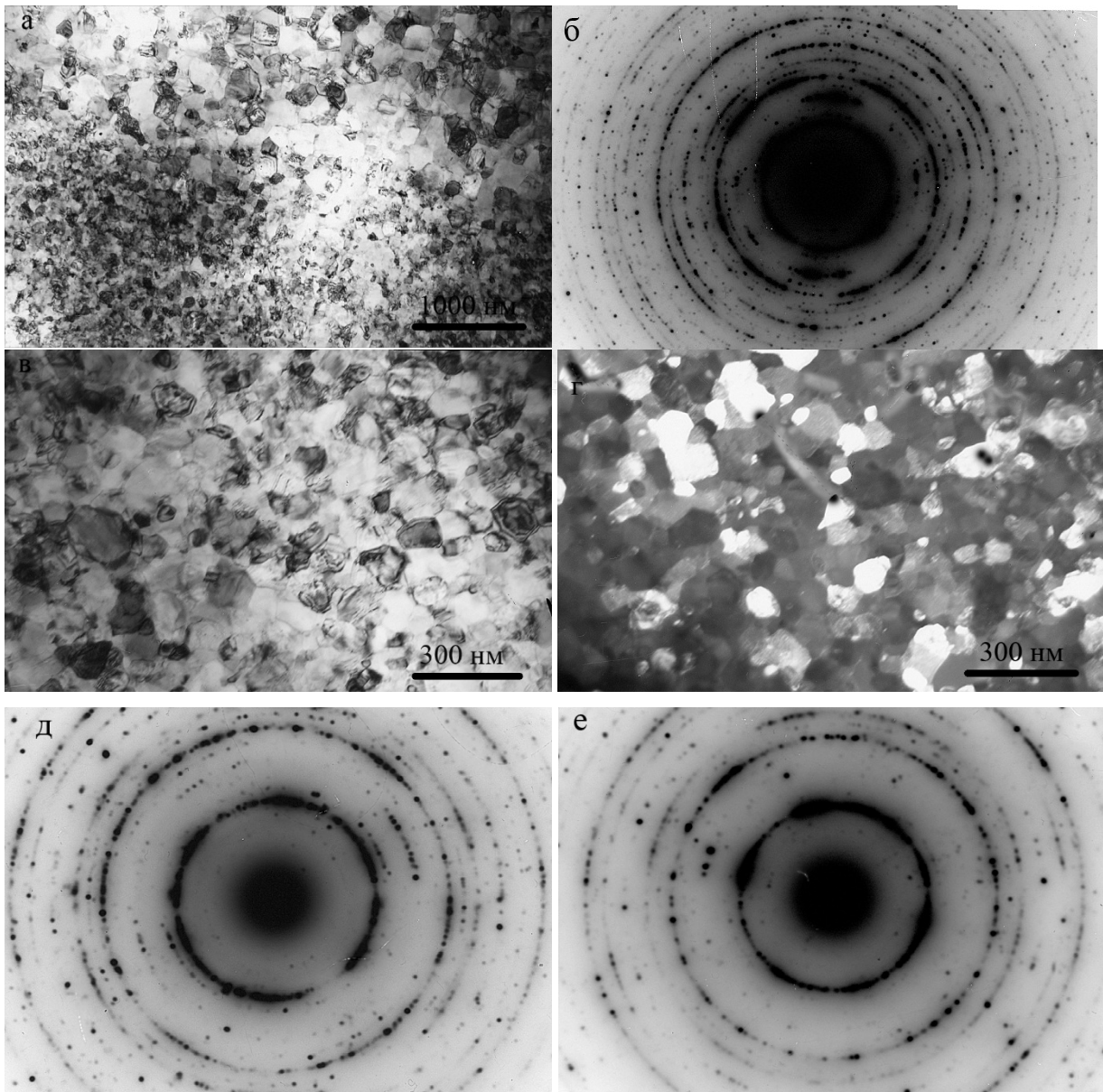


Рисунок 6.9 – ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5\text{ ГПа}$  и отжигу  $623\text{ К}$ ,  $10'$ . Светлое поле (а, в), составные микроэлектронограммы  $\beta$ -ОЦК и  $\gamma$ -ГЦК-фаз (б, д, е), темное поле (г) при  $300\text{ К}$  (а-в) и  $120\text{ К}$  (г-е); д, е – диафрагма  $\varnothing 0.3\text{ мкм}$ .

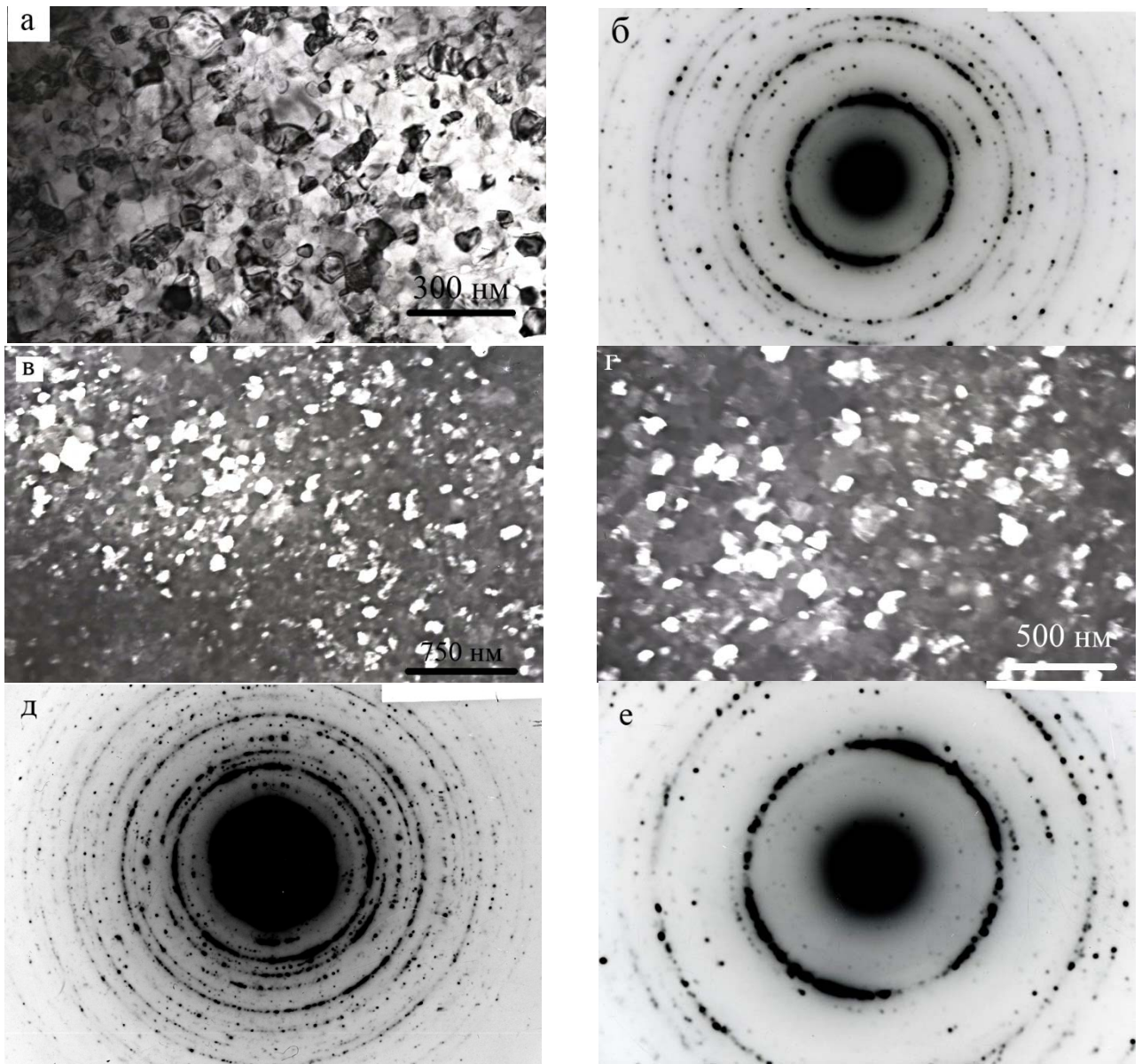


Рисунок 6.10 –ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5\text{ ГПа}$  и отжигу  $623\text{ К}$ ,  $10'$ . Светлое поле (а), темное поле (в, г), соответствующие составные микроэлектронограммы  $\beta$ -ОЦК и  $\gamma$ -ГЦК-фаз (б, д, е) при  $300\text{ К}$  (а-в) и  $120\text{ К}$  (г-е), е– при диафрагме  $\varnothing 0.3\text{ мкм}$ .

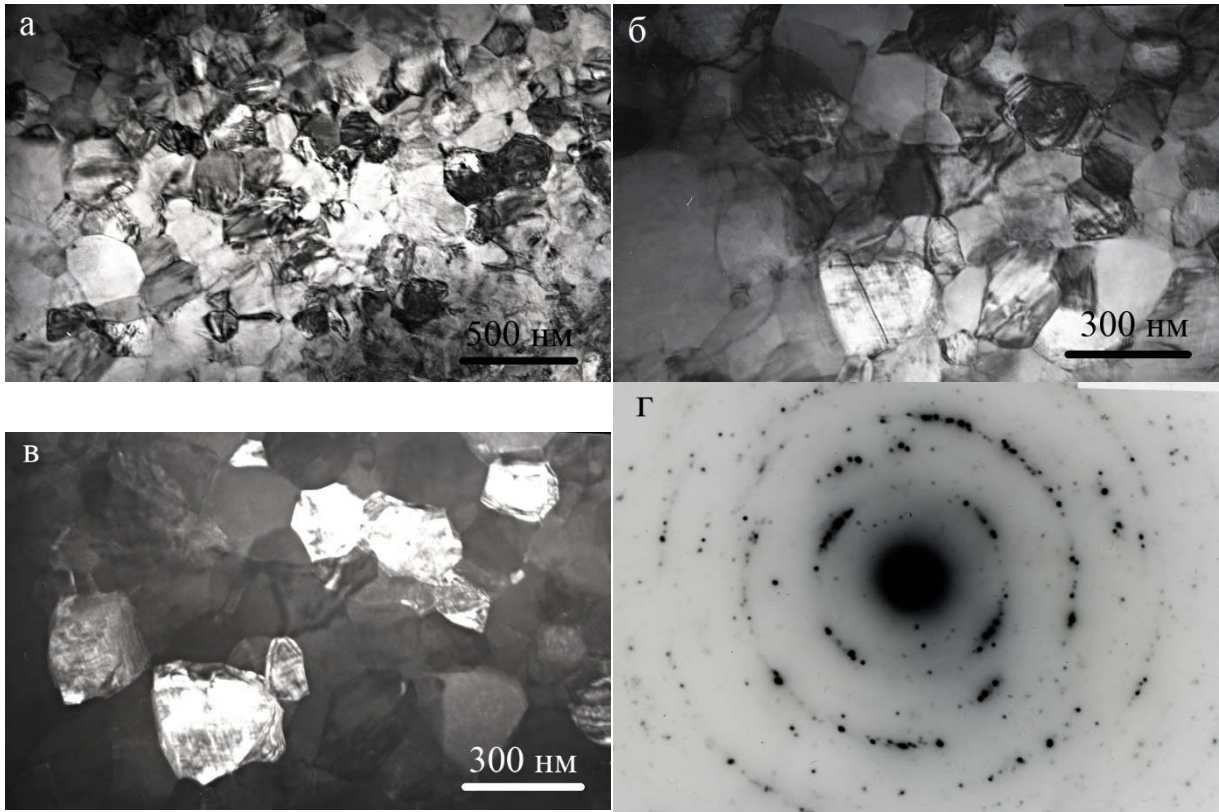


Рисунок 6.11 –ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5\text{ ГПа}$  и отжигу  $773\text{ К}$ ,  $10^7$ . Светлое поле (а, б), темное поле (в), соответствующая  $L2_1$  микроэлектронграмма (г).

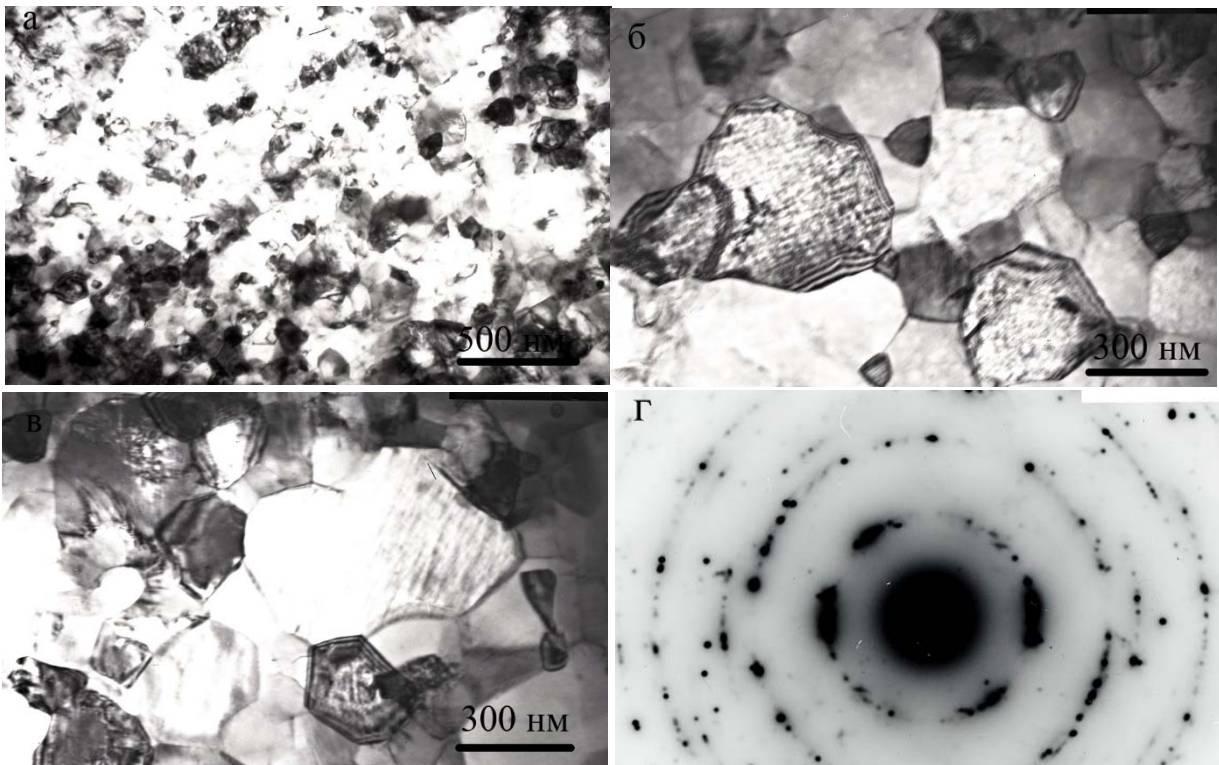


Рисунок 6.12 –ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5\text{ ГПа}$  и отжигу  $773\text{ К}$ ,  $10^7$ . Светлое поле (а, б, в), соответствующая  $L2_1$  микроэлектронграмма (г).

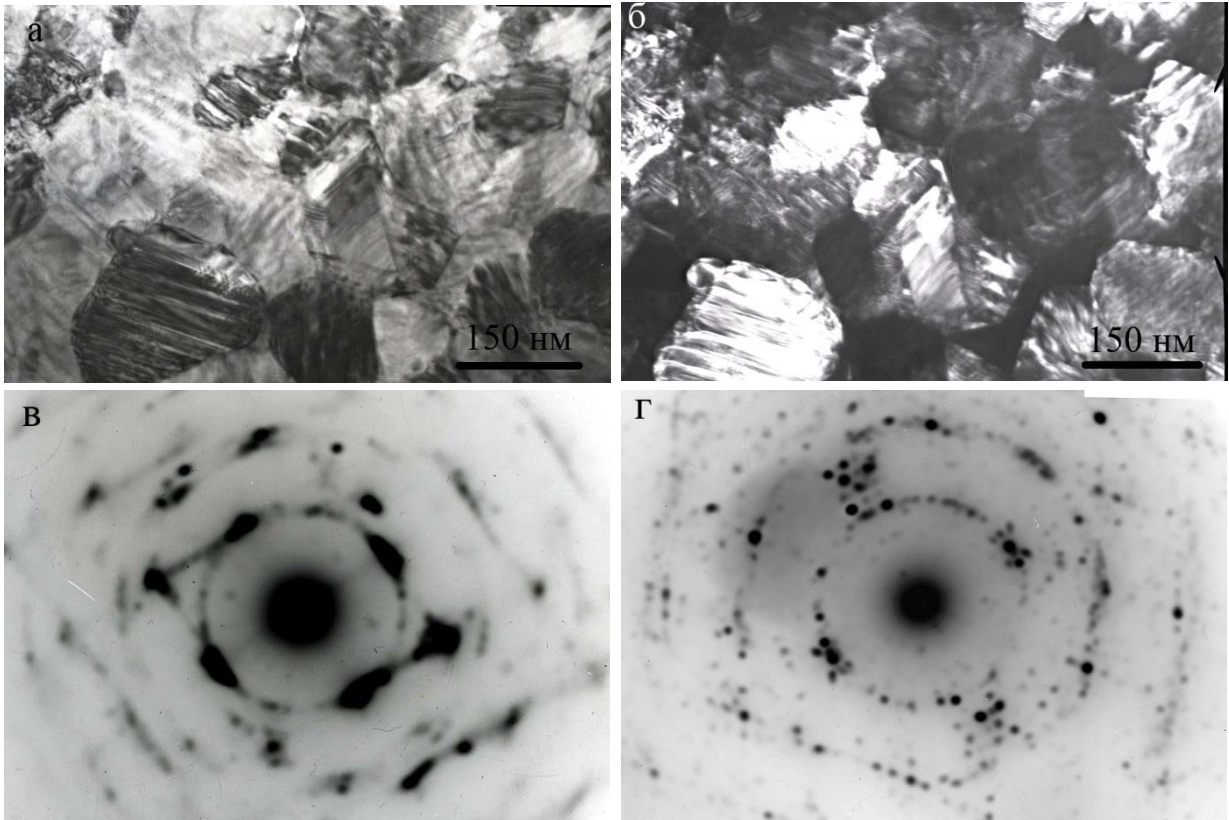


Рисунок 6.13 – ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5\text{ ГПа}$  и отжигу  $773\text{ К}$ ,  $10'$  при температуре  $120\text{ К}$ . Светлое поле (а), темное поле (б), соответствующие микроэлектроннограммы 10М и 14М фаз (в, г).

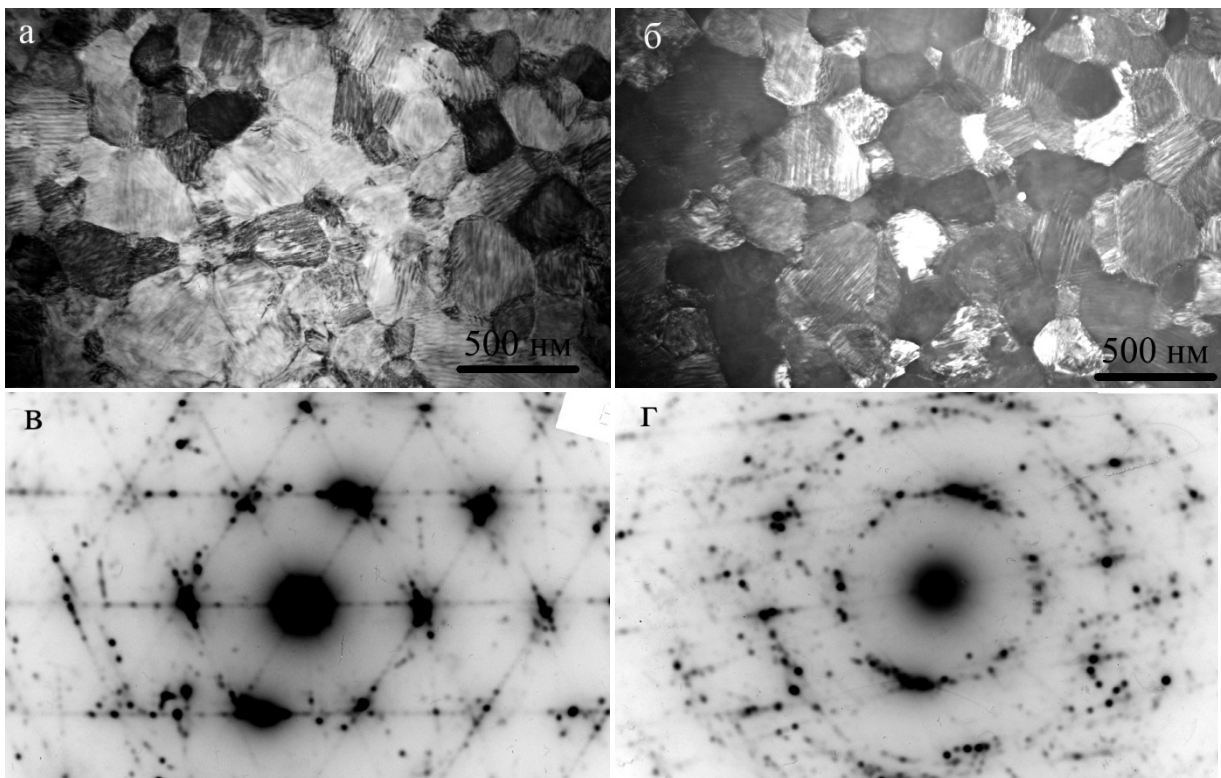


Рисунок 6.14 – ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5\text{ ГПа}$  и отжигу  $573\text{ К}$ ,  $10'$  при температуре  $120\text{ К}$ . Светлое поле (а), темное поле (б), соответствующие микроэлектроннограммы 10М и 14М фаз (в, г).

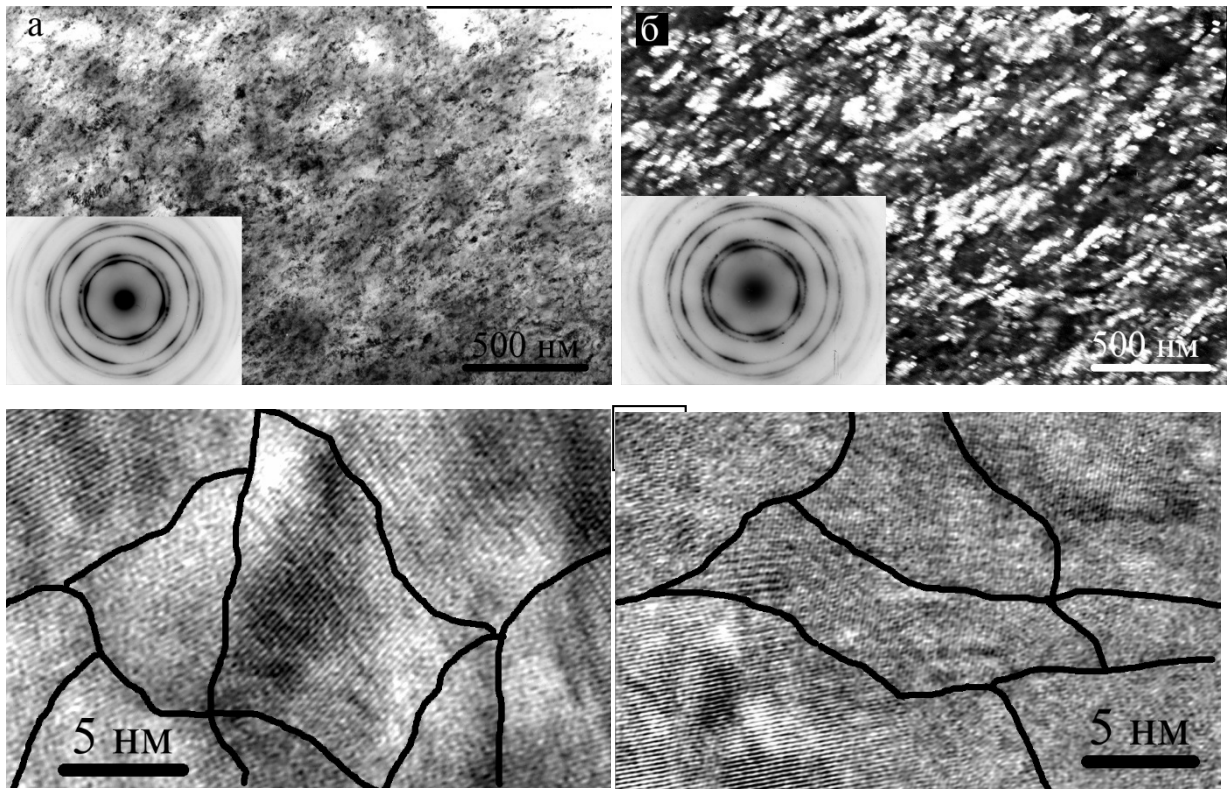
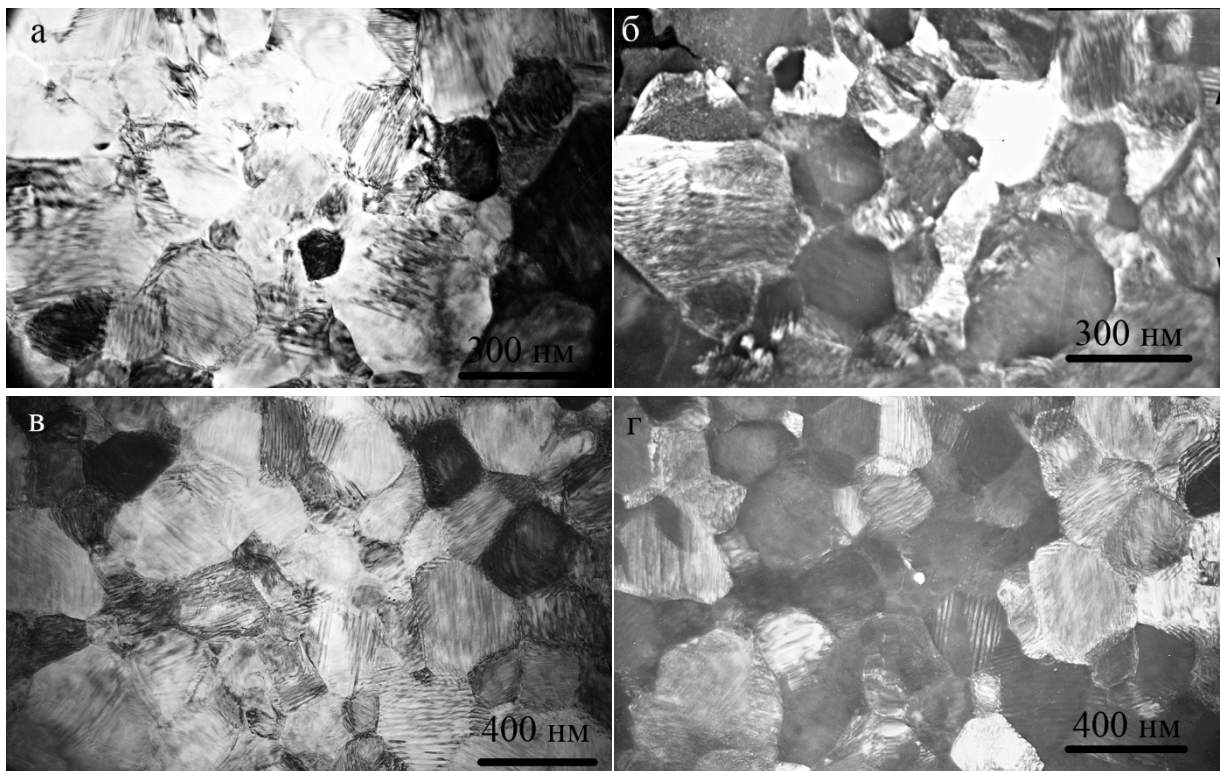


Рисунок 6.15 –ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5$  ГПа. Светлое поле (а), темное поле (б), соответствующие микроэлектроннограммы, картины прямого разрешения на которых выделены черным цветом межкристаллитные границы (в, г).



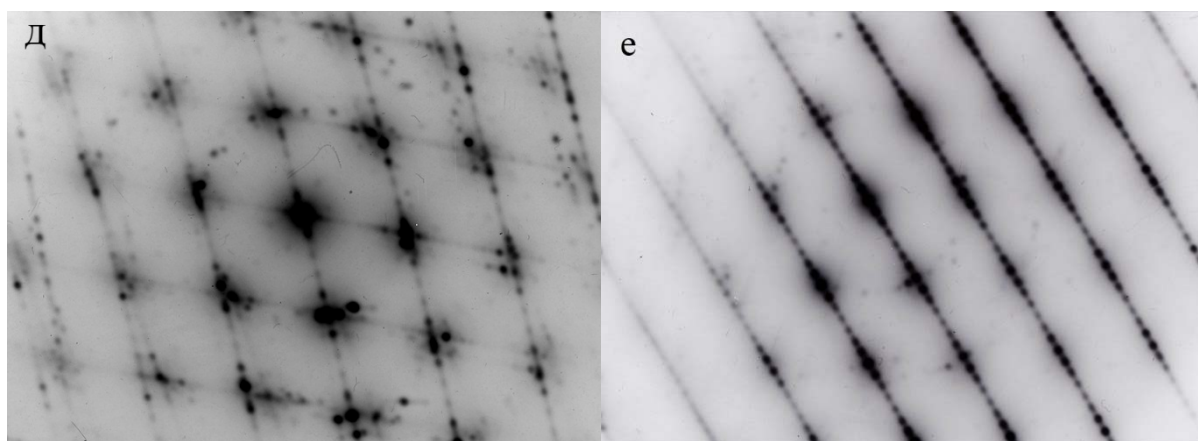


Рисунок 6.16 –ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5\text{ГПа}$  и отжигу  $773\text{К}$ ,  $10'$  при температуре  $120\text{К}$ . Светлое поле (а, в), темное поле (б, г), соответствующие микроэлектронogramмы 10М и 14М фаз (д, е).

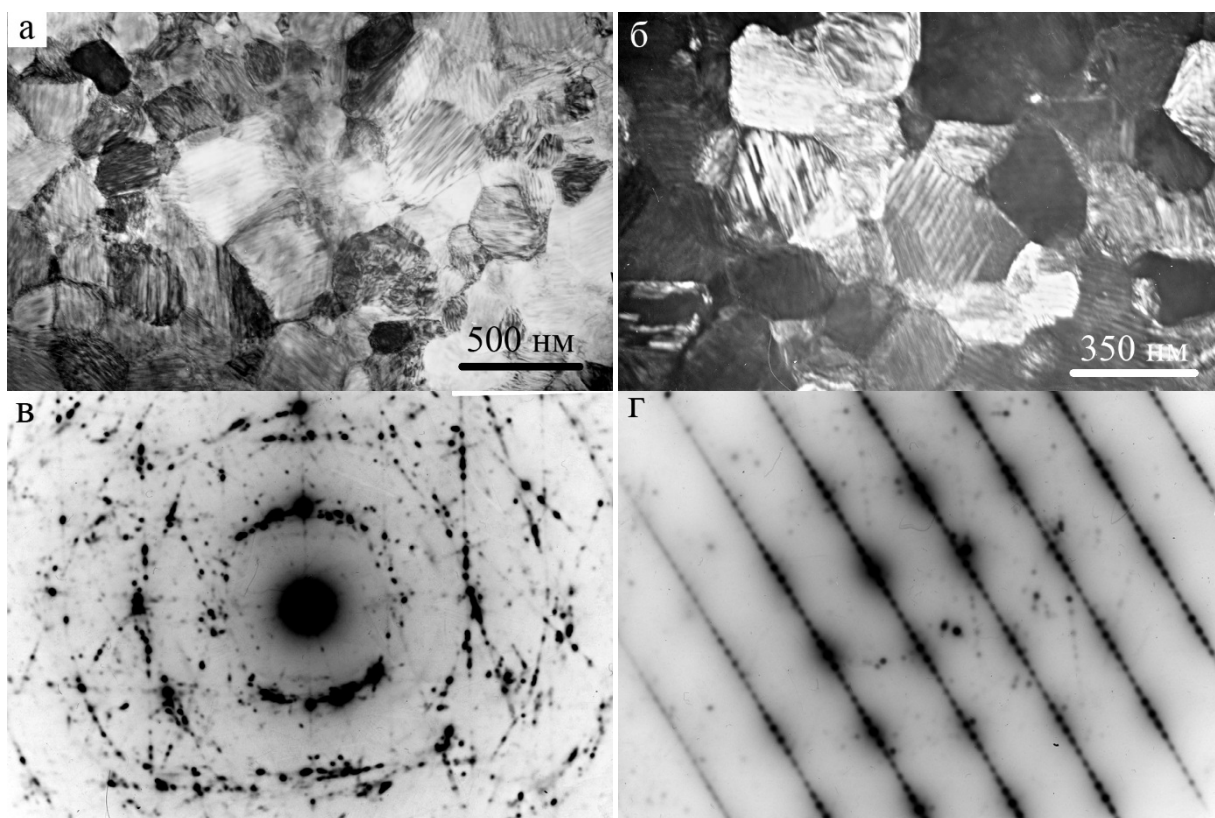


Рисунок 6.17 –ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5\text{ГПа}$  и отжигу  $773\text{К}$ ,  $10'$  при температуре  $120\text{К}$ . Светлое поле (а), темное поле (б), соответствующие микроэлектронogramмы 10М и 14М (в, г).

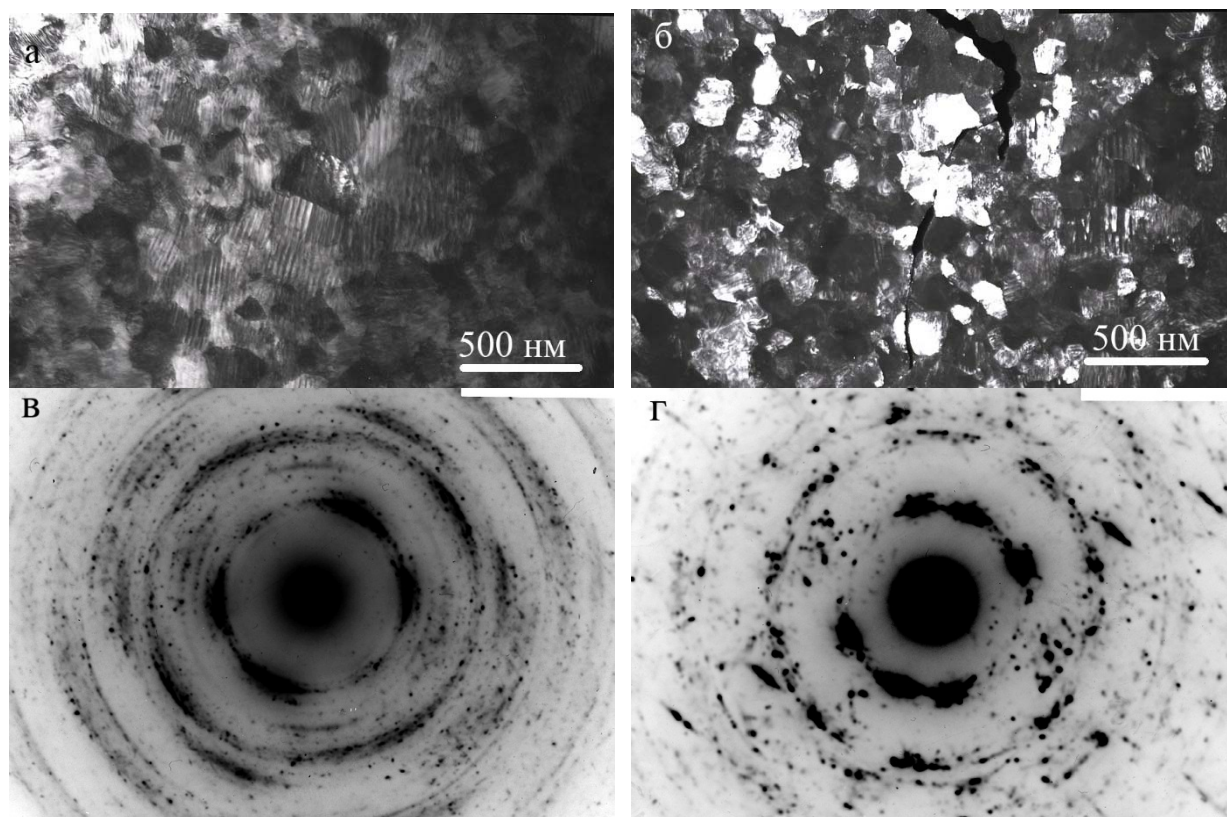


Рисунок 6.18 –ПЭМ-изображения сплава  $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ , подвергнутого КВД  $n=5$ ,  $P=5\text{ ГПа}$  и отжигу  $773\text{ К}$ ,  $10'$ , при температуре  $120\text{ К}$ . Светлое поле (а), темное поле (б), соответствующие микроэлектронограммы (в, г).

## 6.2 Особенности структуры и фазового состава сплавов после КВД и отжига по данным рентгеноструктурного фазового анализа

РСФА образцов сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД ( $n=5$ ,  $P=5\text{ ГПа}$ ) позволил обнаружить, что его структура может быть описана ГЦК решеткой типа A1 с параметром элементарной ячейки  $a_{\gamma\text{-ГЦК}} \approx 0.3659\text{ нм}$  (рисунок 6.19 а). Отжиг  $773\text{ К}$ ,  $10\text{ минут}$  привел к восстановлению исходного структурного состояния аустенита L2<sub>1</sub>, с параметром элементарной ячейки  $0.5810\text{ нм}$ , стабилизированного при комнатной температуре, но также присутствовало небольшое количество остаточной ГЦК фазы (рисунок 6.19 б).

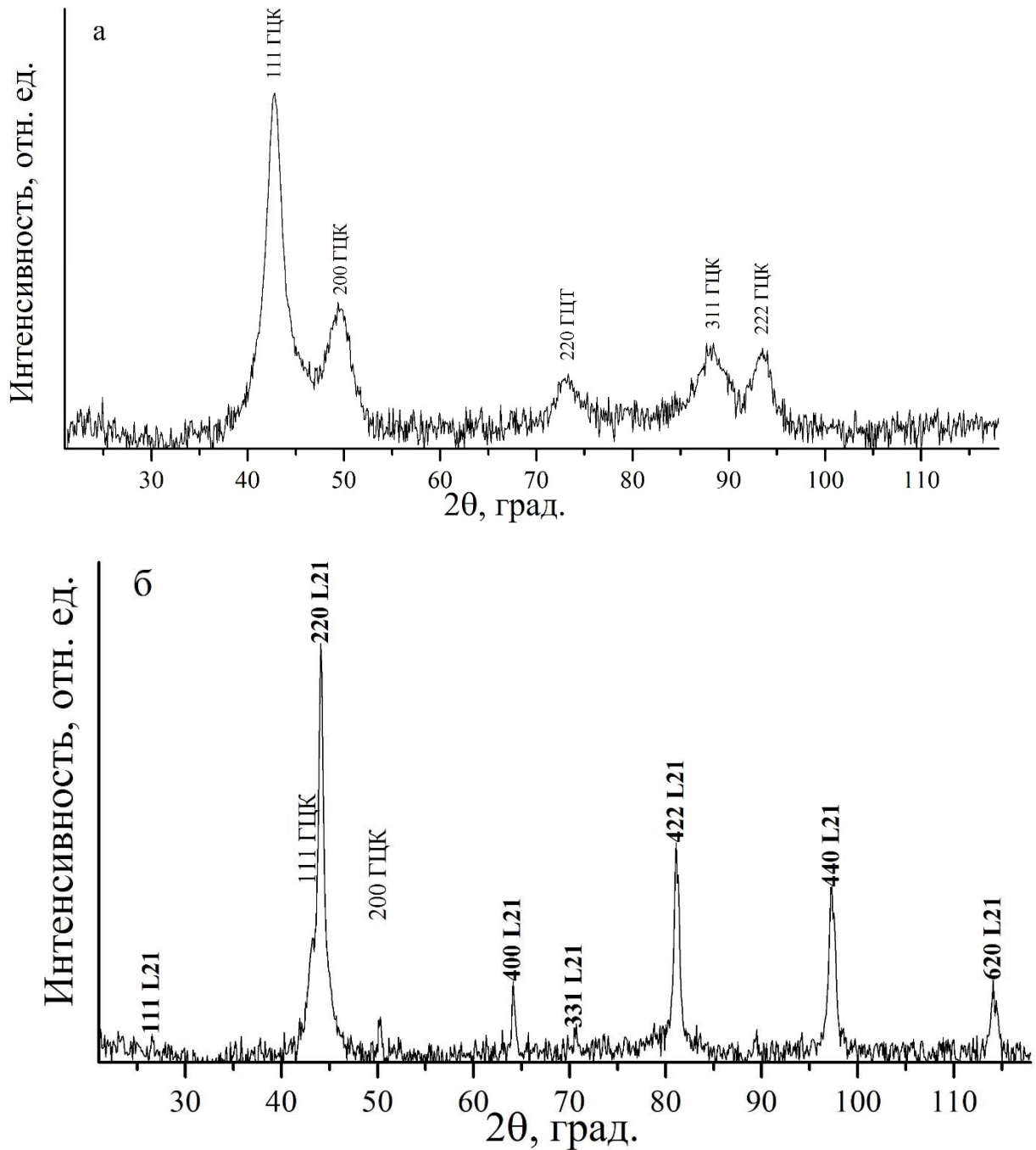


Рисунок 6.19 – Рентгенограммы сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , подвергнутого КВД ( $n=5$ ,  $P=5\text{ГПа}$ ) (а) и после отжига 773К, 10 мин (б). Расшифровка в структурном типе ГЦК (а) с параметром решетки  $a=0.3659$  нм;  $L_{21}$  с  $a=0.5810$  нм (б).

Представляло интерес исследовать температурную стабильность возникшей в результате КВД метастабильной ГЦК-наноструктуры, учитывая изложенные в разделе 6.1 данные ПЭМ исследований. Было проведено с использованием приставки для нагрева дифрактометрическое рентгеновское сканирование образца после КВД ( $n=5$ ,  $P=5\text{ГПа}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$   $37^\circ$ - $50^\circ$  через  $20\text{K}$  при нагреве в интервале температур от комнатной (293 К) вплоть до исчезновения при



553К брэгговского отражения  $200_{\text{ГЦК}}$ , расположенного в углах  $2\theta$ , близких 49 градусам (см. рисунок 6.20 а, б). При этом при 553К на его месте в угловом положении  $2\theta$  со стороны больших углов от линии ГЦК 111 сохраняется только асимметричное диффузное рассеяние, указывающее на сохранившееся искажение решетки (рисунок 6.20 б). При температуре 533К одиночная линия «скачком» переходит в положение  $L2_1$ -фазы с параметром 0.5832 нм.

Затем было выполнено сканирование при охлаждении в интервале 553К÷128К (см. рисунок 6.20 в, г). Видно, что в данном дифракционном эксперименте возникающая при нагреве до 553К сверхструктура  $L2_1$  (которая в частности, представлена рефлексом  $220 L2_1$ ) сохраняет свою стабильность при охлаждении вплоть до 128К. Можно заключить, что существует две причины ее низкотемпературной стабилизации. Возможно, что степень порядка сверхструктуры  $L2_1$  еще не столь велика, либо субструктура сплава является двухфазной смесью  $B2 + L2_1$ . Однако, более вероятным является интерпретация подавления возможного ТМП в следствие размерного эффекта стабилизации аустенита, поскольку по данным ПЭМ сплав имеет наноструктурное строение.

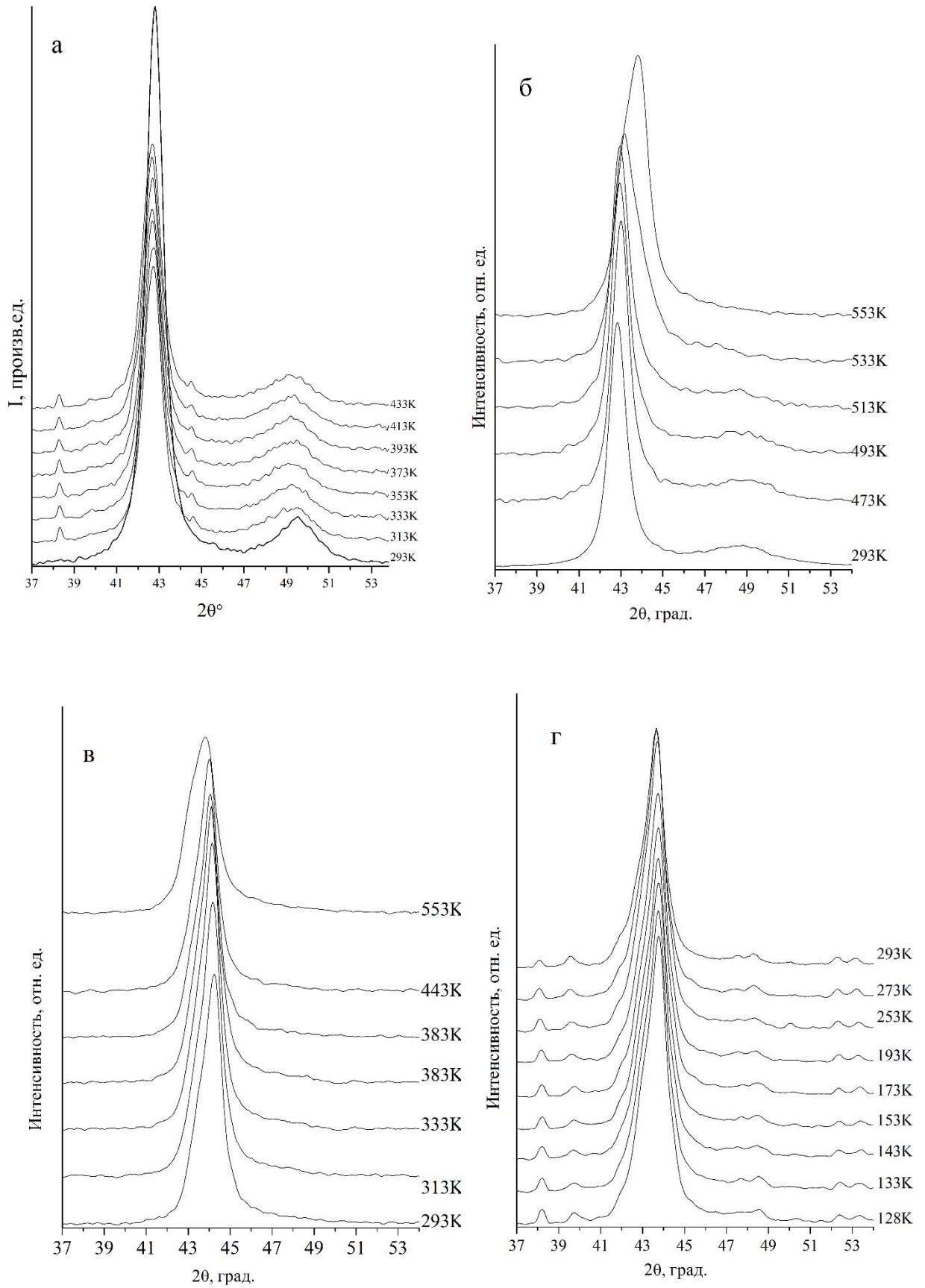


Рисунок 6.20—Дифракционные рентгенограммы в интервале температур. Нагрев после охлаждения (а, б), охлаждение после нагрева (в), дальнейшее охлаждение (г).

### 6.3 Физические свойства сплавов после кручения под высоким давлением и отжига

*6.3.1 Электрические и решеточные свойства.* Результаты измерений электросопротивления сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , приведенные на рисунке 6.21, показывают, что после КВД изменяется не только величина остаточного сопротивления  $\rho_0$ , определенного при температурах жидкого гелия ( $T=4.2$  К), но и вид зависимости  $\rho(T)$ . Все образцы, после КВД в разных условиях, имеют  $\rho(T) \sim (150-200)$  мкОм•см вплоть до  $T \sim 650$  К и характеризуются наличием отрицательного температурного коэффициента сопротивления (ТКС). В результате  $\rho_0$  исследованных КВД образцов возрастает в пять раз и более. При этом отрицательный наклон кривых  $\rho(T)$  при  $T < 550$  К изменяется незначительно. Также в КВД образцах на кривых  $\rho(T)$  не наблюдаются характерные аномалии, свидетельствующие о наличии мартенситного или магнитного превращений.

В настоящее время для объяснения отрицательного ТКС в высокоомных разупорядоченных сплавах используется несколько моделей. При обсуждении отрицательного ТКС в аморфных сплавах наиболее часто применяют двухзонную модель Мотта [142] или дифракционную теорию Займана [143]. По видимому, в частично аморфном КВД сплаве, который в первом приближении можно рассматривать как жидкокристаллическую структуру в “замороженном” состоянии, для описания кинетических свойств возможно использовать именно теорию Займана.

Последующий нагрев из криогенной области температур выше комнатной температуры приводит к постепенному уменьшению  $\rho(T)$ , особенно заметному выше 500-570К (рисунок 6.21). Эти данные хорошо согласуются с эволюционными структурными изменениями при отжиге сплава после КВД. Так, выше  $T \sim 570$  К в сплаве после КВД на 5 оборотов с ростом температуры происходит необратимое довольно резкое уменьшение  $\rho(T)$  вследствие атомного упорядочения сплава. В последующем, все отожженные после КВД образцы имеют зависимость  $\rho(T)$ , обычную для исходного сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  с  $\text{ТКС} > 0$ . Следует отметить, что в исследованном КВД сплаве зависимости  $\rho(T)$ , имеющая отрицательный ТКС в широком ( $T < 570$  К) интервале температур, можно только приближенно считать линейной функцией, как это должно быть согласно теории Займана. Кроме того, из рисунка 6.22 следует, что термоЭДС КВД сплава в исследованном интервале температур имеет отрицательный знак, при этом она изменяется довольно сильно и не пропорционально температуре. В то же время, согласно модели Займана термоЭДС аморфных сплавов должна быть положительной и линейной функцией температуры.

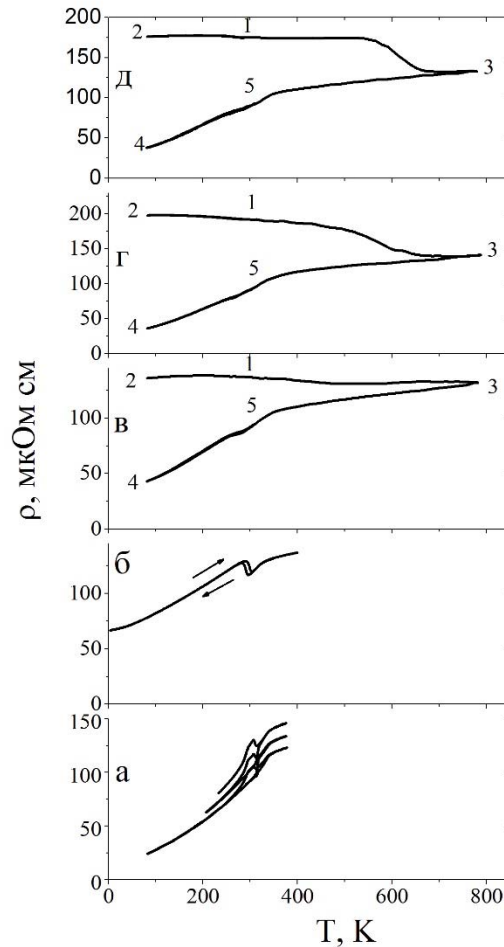


Рисунок 6.21 – Электросопротивление исходного сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  (а); БЗР сплава (б); сплава после КВД при условиях:  $n=2$  и  $P=3$  ГПа (в),  $n=5$  и  $P=3$  ГПа (г) и  $n=5$  и  $P=5$  ГПа (д). Цифры по мере их увеличения показывают порядок изменения температуры.

Сплавы с ЭПФ относятся к материалам, в которых наблюдаются достаточно сильные изменения параметров решетки. При изменении структурного состояния сплавов этот эффект определенным образом должен сказываться и на поведении удельного электросопротивления. На рисунке 6.22 приведены результаты измерений теплового расширения для одного из КВД образцов при условиях  $n=2$  и  $P=3$ . Прежде всего, следует отметить механическую устойчивость сплава после обработки методом КВД, позволяющую без разрушения провести весь цикл охлаждение-нагрев-охлаждение (в режиме  $300\text{ K} \rightarrow 80\text{ K} \rightarrow 800\text{ K} \rightarrow 80\text{ K} \rightarrow 300\text{ K}$ ), сопровождаемый радикальными изменениями его структурного состояния и параметров решетки. Сравнение общего вида зависимостей относительного удлинения  $\Delta L/L(T)$  и электросопротивления, приведенных на рисунке 6.21 и 6.22 показывает, что изменение размеров исследованного образца практически не влияет на величину и вид кривых  $\rho(T)$ . При температурах выше комнатной нагрев КВД образца до  $T=800\text{ K}$  сопровождается значительным нелинейным ростом величины  $\Delta L/L(T)$ , в противоположность слабому уменьшению  $\rho(T)$ . Последующее охлаждение образца, наоборот,

приводит к практически линейному более слабому уменьшению  $\Delta L/L(T)$ , в то время как при этом наблюдается аномально резкое изменение  $\rho(T)$ .

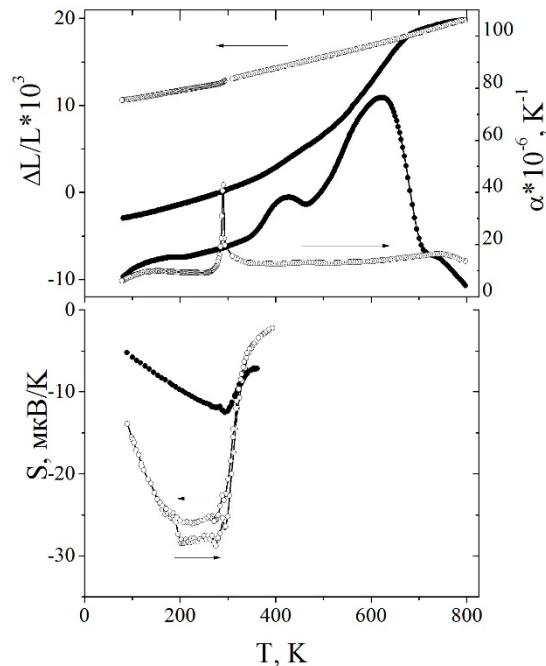


Рисунок 6.22 – ТермоЭДС  $S$ , относительное удлинение  $\Delta L/L$  и температурный коэффициент расширения  $\alpha$  для сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  после КВД в условиях  $n=2$  и  $P=3$  ГПа (темные значки) и последующего нагрева до 800 К (светлые значки).

Температурный коэффициент расширения  $\alpha(T)$  ТКР отражает более тонкие особенности изменения структурного и магнитного состояний сплава. Для КВД образца при увеличении температуры на кривой  $\alpha(T)$  наблюдается ряд максимумов. Два нижних из них (при  $T \leq 400$  К), по-видимому, генетически связаны с расстекловыванием и обратным  $\gamma(\text{ГЦК}) \rightarrow \beta(\text{ОЦК})$  превращением с образованием наноструктуры упорядоченных фаз  $B2$  и  $L2_1$ . Верхний (при  $T \geq 600$  К) максимум на кривой  $\alpha(T)$  обусловлен процессами атомного упорядочения и рекристаллизации в  $L2_1$  структуру. После нагрева образца до  $T \geq 800$  К, когда уже сформировалась наносубмикроструктурная  $L2_1$  структура, коэффициент  $\alpha(T)$  в широком интервале температур изменяется незначительно. Только вблизи температуры ТМП (для сплава данного состава достаточно близко расположенной относительно точки Кюри) на кривой  $\alpha(T)$  наблюдается аномалия  $\delta$ -вида.

**6.3.2 Магнитные свойства.** Результаты измерений магнитных свойств сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  после различных режимов обработки методом КВД и в последующем отожженного при  $T \geq 800$  К, приведены на рисунке 6.23 и 6.24.

Прежде всего обращает на себя внимание, что увеличение степени деформации образцов приводит к резкому уменьшению как низкополевой (измеренной при  $H=80$  кА/м)

восприимчивости  $\chi(T)$ , так и намагниченности  $M(T, H)$  (измеренной в более сильных полях до  $H=4$  МА/м). Кривые намагничивания, снятые при температурах 250 К и 2 К, а также зависимости  $\chi(T)$  показывают, что КВД не приводит к формированию немагнитного аморфного состояния, занимающего весь объем образца. Однако после КВД (несмотря на то, что примерно 90 % объема образцов занимает нанокристаллическая магнитоупорядоченная фаза) намагниченность уменьшается практически на порядок по сравнению с ее величиной, например, в субмикроструктурном БЗР сплаве. Причем после отжига КВД образцов (когда нанокристаллическая фаза становится однородной, а аморфное состояние практически исчезает полностью) намагниченность вновь возрастает до значений, характерных для исходного сплава.

Из рисунка 6.23 видно, что во всех КВД образцах на кривых намагничивания при  $T < 330$  К в больших магнитных полях наблюдается их рост вплоть до предельно допустимых в эксперименте полей  $H=4$  МА/м. В зависимости от условий обработки сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  методом КВД низкополевая намагниченность (восприимчивость, так как при  $H \leq 80$  кА/м  $M = \chi H$ ) несколько отличается как по величине, так и по виду температурного поведения. В исследованном интервале температур зависимости  $\chi(T)$  не подчиняются закону Кюри-Вейсса, а, скорее всего, свойственны неоднородным магнетикам. После применяемых в данном случае условий КВД по результатам измерений магнитных свойств всегда обнаруживается характерная температура изменения магнитного состояния, близкая к  $T_c = 330$  К для исходного сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ . Отжиг образцов при  $T \geq 800$  К сопровождается резким увеличением намагниченности. При этом на температурных зависимостях низкополевой восприимчивости вблизи  $T_c$  появляется аномалия, свойственная фазовым переходам второго рода (см. рисунок 6.24). Выше  $T_c$  магнитное состояние всех рассматриваемых образцов, в том числе и отоженных, является истинно парамагнитным.

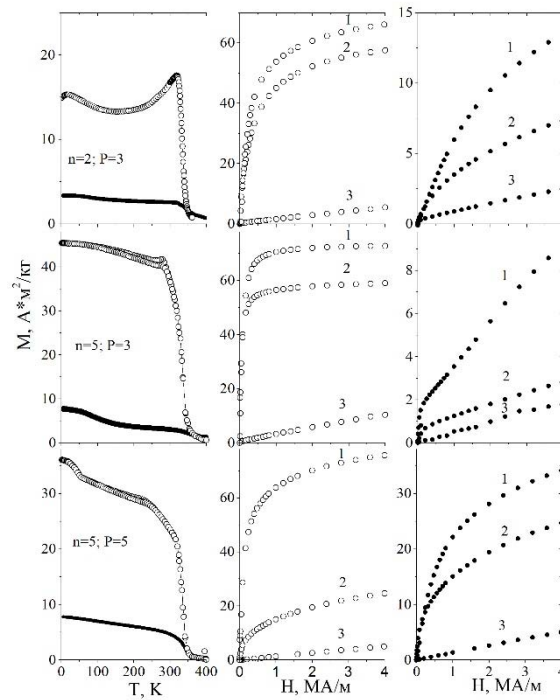


Рисунок 6.23– Кривые намагничивания при  $T=2$  К (1), 250 К (2) и 400 К (3) и температурные зависимости намагниченности, измеренные при  $H=80$  кА/м для сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  после обработки КВД (•) в условиях  $n=2$  и  $P=3$  (верхний ряд рисунков),  $n=5$  и  $P=3$  ГПа (средний ряд),  $n=5$  и  $P=5$  ГПа (нижний ряд) и для образцов, отожженных в последующем при  $T \geq 800$  К (o).

Петли гистерезиса намагничивания при  $T=2$  К для образцов, охлажденных в магнитном поле  $H \sim 4$  МА/м от  $T > T_c$ , и температурные зависимости восприимчивости  $\chi(T)$ , измеренные в области линейных изменений  $M(H)$  (при  $H=80$  кА/м), показаны на рисунке 6.24 для КВД образца при условии  $n=2$  и  $P=3$ , в сравнении с исходным литым и БЗР сплавами. Из вида петель гистерезиса сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  следует, что рост степени деформации КВД усиливает гистерезисные явления в процессе намагничивания. В КВД образцах они практически сохраняются в предельно больших полях, используемых в эксперименте. Петли гистерезиса намагниченности уширяются от значений  $\Delta H_s=(H_1+H_2)=4.9$  кА/м для исходного литого сплава, до  $\Delta H_s=58$  кА/м для БЗР и до  $\Delta H_s=310$  кА/м для сплава после КВД. При этом явление однонаправленной анизотропии, наблюдаемое в БЗР состоянии и объясняемое сосуществованием ферро- и антиферромагнитных взаимодействий в образцах из-за случайного распределения атомов в кристаллической решетке, сохраняется после КВД. Смещение петель гистерезиса в БЗР и в КВД образцах остается практически неизменным  $\Delta H=(H_1-H_2) \sim (50-60)$  кА/м.

После КВД на фоне уширения петли гистерезиса  $M(H)$  становятся более симметричными относительно осей координат.

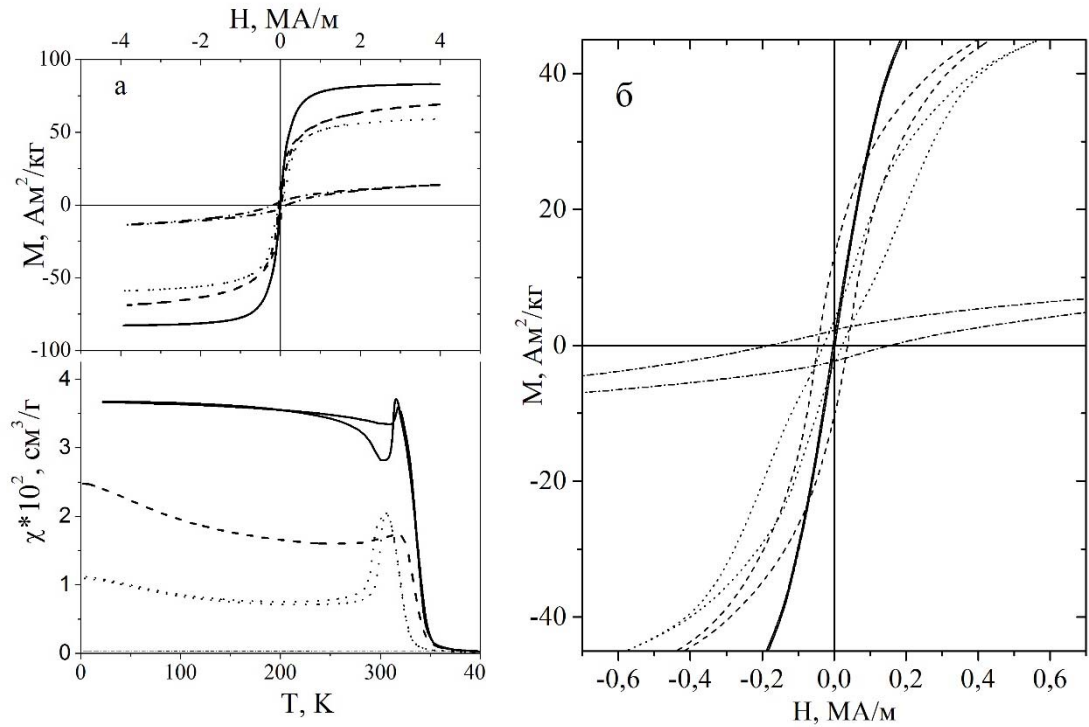


Рисунок 6.24– Петли гистерезиса намагниченности при  $T=2\text{ K}$ , полученные после охлаждения образцов в магнитном поле  $H \sim 4\text{ MA}/\text{m}$ , и температурные зависимости восприимчивости, измеренные при  $H=80\text{ kA}/\text{m}$ , в исходном сплаве  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  (сплошная линия), в сплаве БЗР (пунктирная линия), после обработки сплава методом КВД в условиях  $n=2$  и  $P=3$  (штрихпунктирная линия) и после отжига КВД сплава при  $T \geq 800\text{ K}$  (штриховая линия) –(а). Низкополевой фрагмент петель гистерезиса намагниченности. Обозначения те же (б).

После отжига в КВД сплаве гистерезис на кривых  $M(H)$  проявляется в более узком интервале полей. Согласно экспериментальным данным, приведенным на рисунке 6.24, при отжиге сплава после КВД при условиях  $n=2$  и  $P=3$  гистерезисные явления заканчиваются в полях  $H \sim 0.8\text{ MA}/\text{m}$ . При этом петля гистерезиса намагниченности сужается до значений  $\Delta H_s = 83.8\text{ kA}/\text{m}$ , а ее смещение в направлении, обратном полю, уменьшается до значений  $\Delta H = 8.3\text{ kA}/\text{m}$ . Следовательно, в однородном нанокристаллическом сплаве, отожженном после КВД, кривая намагничивания приближается к той, что реализуется в субмикроструктурных БЗР сплавах. Однако в отличие от БЗР, она остается симметричной относительно начала координат.



6.3.3 *Тепловые и электрические свойства сплава подвергнутого кручению под высоким давлением  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ . Видно, что легирование тройного сплава железом не приводит к существенному изменению поведения свойств сплава (рисунок 6.25).*

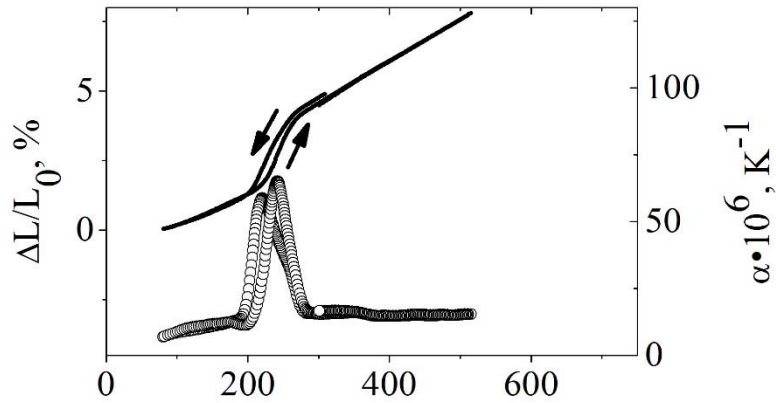


Рисунок 6.25 – Температурная зависимость относительного удлинения  $\Delta L/L_0$  (сплошные линии) и температурного коэффициента линейного расширения  $\alpha = 1/L \cdot \Delta L / \Delta T$  литого сплава  $Ni_{54} Fe_1 Mn_{20} Ga_{25}$

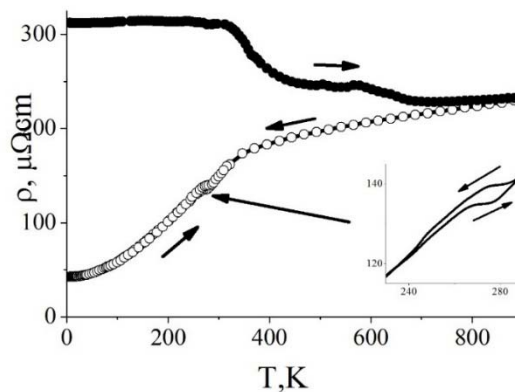


Рисунок 6.26 – Температурная зависимость электросопротивления КВД сплава  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$  в КВД состоянии (•) и после нагрева образцов до  $T = 800$  К (o).

Добавление одного процента железа в сплав  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  обеспечивает воспроизводимое изменение тепловых и электрических свойств в области существования однофазного состояния. При этом поведение свойств в окрестности  $M_s - A_f$  несколько меняется, характеризуясь появлением более значительного температурного гистерезиса, как это видно по коэффициенту  $\alpha(T)$  на рисунке 6.25. Температуры ТМП при однопроцентном легировании  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  железом снижаются (таблица 6.1). После КВД в результате атомного разупорядочения образцов (вплоть до аморфизации) и наноструктурирования происходят существенные изменения физических свойств рассматриваемых сплавов. Если при отклонении состава сплавов от стехиометрического  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  до  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  и последующего однопроцентного легирования железом вместо марганца до состава  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$

наблюдается возрастание остаточного электросопротивления в разы, то КВД образцов увеличивает  $\rho_0$  практически на порядок. Согласно экспериментальным данным, приведенным на рисунке 6.26, в результате разупорядочения сплавов методом КВД при  $T \leq 700$  К наблюдается смена знака ТКС с положительного на отрицательный. Аналогичные изменения поведения  $\rho(T)$  после атомного разупорядочения и наноструктуризации наблюдались в сплаве с эффектами памяти формы  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ . При температурах ниже комнатной  $T \leq 300$  К поведение  $\rho(T)$  разупорядоченных сплавов носит обратимый характер и обусловлено особенностями рассеяния электронов проводимости в условиях малых длин их свободного пробега  $l \sim a$  (где  $a$  – параметр решетки). Это сопровождается, в частности, появлением на кривых  $\rho(T)$  низкотемпературного минимума (см. рисунок 6.27), характерного для систем с двухминимумным потенциалом рассеяния (типа Кондо-систем или их структурного аналога).

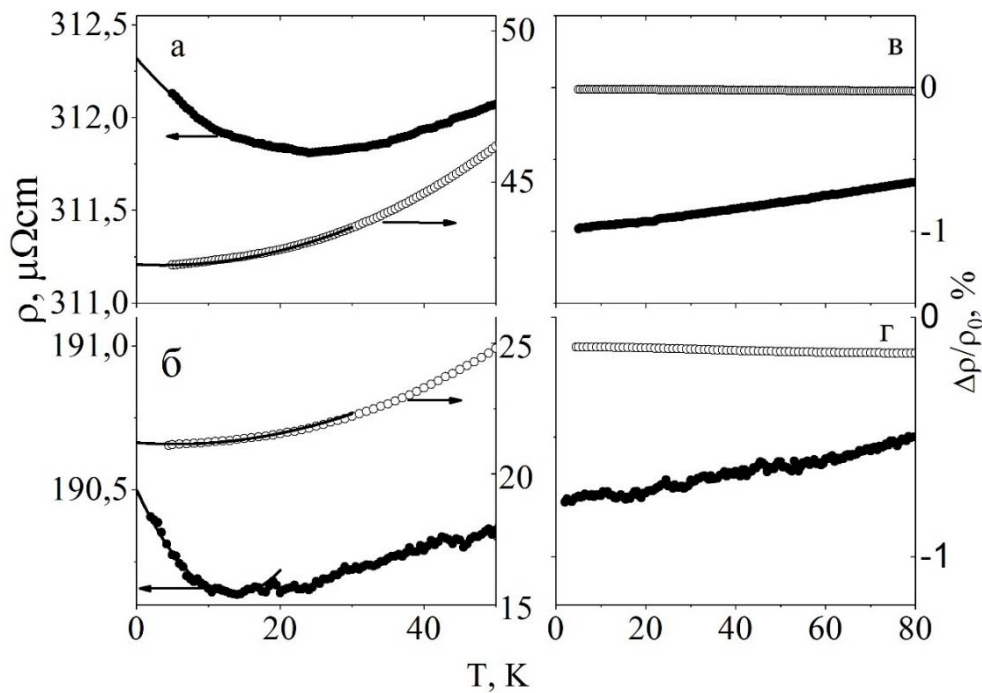


Рисунок 6.27– Низкотемпературное электросопротивление (а, б) и магнитосопротивление (в, г) в КВД ( $n=5$ ,  $P=5$  ГПа) состоянии ( $\bullet$ ) и после нагрева образцов до  $T = 800$  К ( $\circ$ ): сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$  (а, в), сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  (б, г). Сплошные линии – результат обработки экспериментальных данных.

На рисунке 6.27 показано также, что в пределе наиболее низких температур (в интервале  $2 < T < 20$  К) зависимости  $\rho(T)$  всех исследованных образцов можно описать выражением, обычным для ферромагнитных сплавов:

$$\rho = \rho_0 + a \cdot T + b \cdot T^2. \quad (6.1)$$

Квадратичный по температуре член в (6.1), как правило, связывают с механизмом электрон-электронного рассеяния, усиленного в сплавах переходных металлов за счет переходов носителей тока из s- в d-зону. В данном случае необычно большую величину коэффициента  $b$ , по-видимому, можно связать также с дополнительным вкладом от электрон-магнонного рассеяния (см., например, [144]). В определенной мере, об этом свидетельствует уменьшение величины квадратичной составляющей  $\rho(T)$  в магнитном поле (см. результаты обработки низкотемпературного электросопротивления сплавов, приведенные в таблице 6.3).

Таблица 6.3– Коэффициенты в низкотемпературных зависимостях электросопротивления исследованных сплавов.

Сплав		H, MA/m	$\rho_0 \cdot 10^8, \Omega m$	$a \cdot 10^{10}, \Omega m / K$	$b \cdot 10^{11}, \Omega m / K^2$
Ni <sub>54</sub> Mn <sub>21</sub> Ga <sub>25</sub>	отожженный	0	21.2	-2.6	1.94
		8	20.7	-3	1.87
	КВД n=5, P=5 ГПа	0	190.5	-5.4	2
		8	189	-4.2	1.5
Ni <sub>54</sub> Fe <sub>1</sub> Mn <sub>20</sub> Fe <sub>1</sub> Ga <sub>25</sub>	Отожженный	0	42.26	-1.9	1.9
		8	41.68	-3.4	1.27
	КВД n=5, P=5 ГПа	0	312.32	-4.5	0.98
		8	311.7	-3.1	0.92

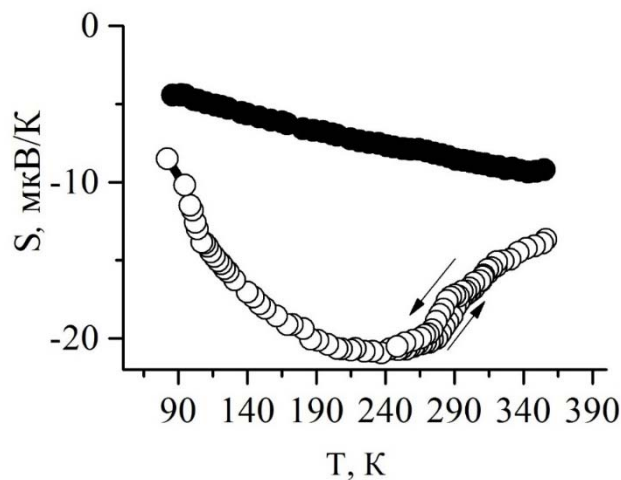


Рисунок 6.28– ТермоЭДС в КВД n=5, P=5 ГПа состоянии (•) и после нагрева образцов до  $T = 800$  К (o) сплава с 1 ат. % Fe. Стрелки показывают направление изменения температуры.

Линейный по температуре вклад в  $\rho(T)$  металлических ферромагнетиков может быть обусловлен механизмами рассеяния электронов проводимости на спиновых волнах при учете s-d-обменной связи или благодаря спин-орбитальному взаимодействию [145].

Аномально сильное увеличение  $\rho_0$  в результате КВД сплавов, скорее всего, связано с ростом рассеяния электронов проводимости на границах нанозерен в результате формирования в образцах аморфно-нанокристаллического состояния.

Из рисунка 6.26 видно, что при температурах выше комнатной на кривой  $\rho(T)$  КВД сплава выделяется интервал ( $300 < T < 700$ ) К, в котором увеличение температуры сопровождается аномально сильным стадийным уменьшением электросопротивления. При этих температурах происходят также необратимые изменения  $\rho(T)$ . Структурные исследования показывают, что именно в данном диапазоне при нагреве в начале исчезает аморфная фаза, релаксируют упругие напряжения и осуществляется обратное превращение ГЦК нанокристаллов в аустенитную  $L2_1$ -нанофазу с последующим ростом их размеров. Выход на зависимость  $\rho(T)$  с положительным ТКС, обычную для металлических сплавов, происходит при  $T \geq 700$  К. Последующее охлаждение и нагрев образцов во всей области существования однофазного структурного состояния сопровождается обычным для металлических сплавов положительным наклоном зависимости  $\rho(T)$ . Аналогичный характер изменения электросопротивления наблюдается во всех сплавах на основе  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ .

Как следует из рисунков 6.22 и 6.28, температурные зависимости термоЭДС сплавов  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  и  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$  при  $T < T_c$  в исходном и отожженном после нагрева до  $T \geq 800$  К состояниях имеют вид, обычный для металлических ферромагнетиков. ТермоЭДС исследованных сплавов имеет отрицательный знак. Поведение  $S(T)$  в этих ферромагнитных сплавах связано с особенностями электронной структуры [147].

В интервале критических температур ТМП на кривых  $S(T)$  наблюдается гистерезисная особенность. В исходном (крупнокристаллическом) состоянии она более выражена, чем в отожженных (субмикрокристаллических) сплавах (рисунок 6.22). Точка Кюри определяется по излому на температурной зависимости термоЭДС. Выше  $T_c$  термоЭДС является линейной функцией температуры.

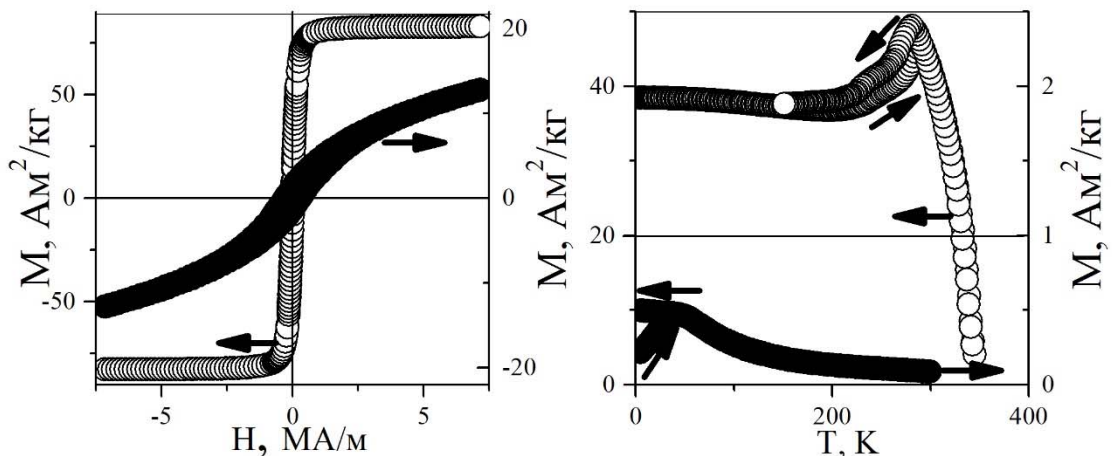


Рисунок 6.29 – Петли гистерезиса намагниченности  $M(H)$  при  $T \sim 4.2$  К и температурные зависимости намагниченности при  $H = 4$  МА/м в КВД состоянии (•) и после нагрева образцов до  $T = 800$  К (o) сплава  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$ .

Общий вид зависимости  $S(T)$  существенно изменяется в результате наноструктуризации и атомного разупорядочения рассматриваемых сплавов. После КВД образцов отрицательный знак термоЭДС сохраняется, при этом она уменьшается по абсолютной величине и в широком интервале температур ( $T < T_c$ ) становится практически линейной функцией температуры. Точки ТМП на кривых  $S(T)$  КВД сплавов не проявляются. Это связано с уменьшением величины магнитного вклада в термоЭДС и с отсутствием в исследованном интервале температур прямого и обратного ТМП в образцах с ГЦК структурой, первоначально механически индуцированной при наноструктуризации до размеров (10–20) нм. Линейная температурная зависимость термоЭДС наблюдается обычно в высокорезистивных аморфных сплавах и может быть описана в рамках дифракционной модели Займана. Следует отметить, что эта модель позволяет объяснить также отрицательный знак ТКС, характерный для разупорядоченных сплавов на основе  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  в широкой области температур (см. рисунок 6.26).

*6.3.4 Магнитные свойства сплава  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$  подвергнутого кручению под высоким давлением.* Поведение магнитных свойств сплава  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$  в КВД состоянии и после отжига образцов в результате нагрева до  $T \geq 800$  К показано на рисунке 6.29. Видно, что кривые намагничивания отожженных (как и исходных литых) сплавов имеют обычный для ферромагнетиков вид с малой шириной петель гистерезиса  $\Delta H < 30$  кА/м и с выходом в область парапроцесса уже при  $H \geq 1.5$  МА/м, когда становится справедливым соотношение [144]

$$M = M_S + \chi_P \cdot H. \quad (6.2)$$

Здесь  $M_S$  – спонтанная намагниченность,  $\chi_P$  – восприимчивость парапроцесса. При отклонении состава сплавов от стехиометрического  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  в сторону увеличения концентрации слабо магнитных атомов Ni наблюдается уменьшение спонтанной намагниченности  $M_S$  и появление эффекта смещения петель гистерезиса после охлаждения образцов в магнитном поле в направлении, обратном полю охлаждения. Частичная замена Mn на Fe приводит к незначительному увеличению  $M_S$ , при этом эффект смещения петель гистерезиса сохраняется. Аналогично другим сплавам на основе  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  (эти экспериментальные факты можно объяснить появлением конкурирующих обменных связей в результате случайной замены Ni на Mn и Fe. Согласно данным рисунок 6.29, видно, что при легировании железа в  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  особенности  $M(T)$  вблизи критических точек  $T_c$  и ТМП “размываются” на более широкий интервал температур. Разупорядочение сплавов с помощью КВД приводит к значительному уменьшению величины намагниченности образцов и в тоже время к увеличению их восприимчивости. Ширина петель гистерезиса намагничивания резко возрастает (для сплава

$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$  величина  $\Delta H$  составляет уже  $\sim 600$  кА/м), при этом эффект смещения петель гистерезиса после охлаждения в магнитном поле сохраняется. Область технического намагничивания расширяется практически на весь исследованный интервал магнитных полей. Зависимости  $M(H)$  КВД образцов можно считать линейными только в пределе наиболее сильных магнитных полей.

На температурных зависимостях намагниченности данных образцов в сильном и в слабом магнитных полях точки Кюри и ТМП не проявляются. В то же время, на кривой  $M(T)$  в пределе наиболее низких температур наблюдается эффект, обусловленный отличием намагниченности при охлаждении образца в магнитном поле и без поля. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о присутствии в разупорядоченных сплавах конкурирующих обменных связей.

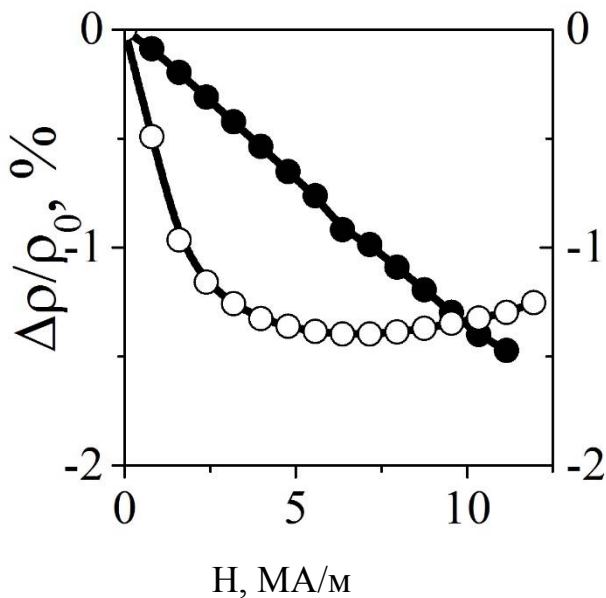


Рисунок 6.30– Полевые зависимости магнитосопротивления при  $T \sim 4.2$  К в КВД состоянии (●) и после нагрева образцов до  $T = 800$  К (○) сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ .

**6.3.5 Магнитосопротивление сплавов.** Результаты измерений гальваномагнитных свойств, полученные при низких температурах  $4 < T < 100$  К в магнитных полях  $H < 12$  МА/м, приведены на рисунке 6.27 и 6.30. Видно, что магнитосопротивление рассматриваемых магнитных сплавов имеет отрицательный знак и при  $T < T_c$  в основном определяется процессами упорядочения магнитных неоднородностей в поле [145]

$$\Delta\rho/\rho_0 \sim (M_S^2 - M^2) \sim (-2M_S\chi_P H + \chi_P^2 H^2). \quad (6.3)$$

Таблица 6.4– Магнитные и гальваномагнитные параметры в исследованных сплавах.

Сплав	$M_S$ , $\text{Am}^2/\text{kg}$	$\chi_P \cdot 10^6$ , $\text{m}^3/\text{kg}$	$R_0 \cdot 10^{13}$ , $\text{m}^3/\text{A}\cdot\text{s}$	$R_S \cdot 10^{11}$ , $\text{m}^3/\text{A}\cdot\text{s}$
отожженный	81.6	0.351	0.011	-0.032

$Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$	КВД n=5, P=5ГПа	6.34	1.9	-2.95	1.97
$Ni_{54}Mn_{20}Fe_1Ga_{25}$	отожженный	83.5	0.137	0.0395	-0.02
	КВД n=5, P=5ГПа	5.13	1.08	-1.76	2.16

В отожженных (как и в литых) сплавах в области технического намагничивания  $\Delta\rho/\rho_0$ -эффект резко возрастает по абсолютной величине. В области парапроцесса для  $\Delta\rho/\rho_0$ -эффекта становится существенной положительная добавка, обусловленная силой Лоренца. В магнитно-неоднородных КВД сплавах в широком интервале полей магнитосопротивление определяется процессами, аналогичными тем, которые реализуются в области технического намагничивания литых и отожженных сплавов. Как следует из рисунка 6.30, в исследованных сплавах при  $T \ll T_c$  магнитосопротивление, измеренное в сильных полях  $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(T,0) - \rho(T,H=8 \text{ MA/M})] / \rho(0,0)$ , слабо изменяется с температурой.

**6.3.6 Тепловое расширение, электрические и магнитные свойства сплавов Гейслера  $Ni_{48}Me_2(Ni, Co, Cu)Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ .** Изменения, происходящие в кристаллической структуре сплавов на основе  $Ni_2MnGa$  после атомного разупорядочения в результате БЗР и особенно КВД, отражаются, прежде всего, на поведении размерных параметров образцов: относительном удлинении  $\Delta L(T)/L_0$  и температурном коэффициенте линейного расширения  $\alpha = 1/L_0 \cdot \Delta L / \Delta T$ . Из экспериментальных данных, приведенных на рисунке 6.31, видно, что зависимости  $\Delta L(T)/L_0$  и  $\alpha(T)$  в КВД образцах при циклировании температуры, начиная от комнатной, изменяются необратимым образом. Наибольший эффект необратимости для всех КВД сплавов на основе  $Ni_2MnGa$  наблюдается в одной и той же области температур (500-550 К), где в основном реализуется переход из аморфно-нанокристаллической в нано- и затем в

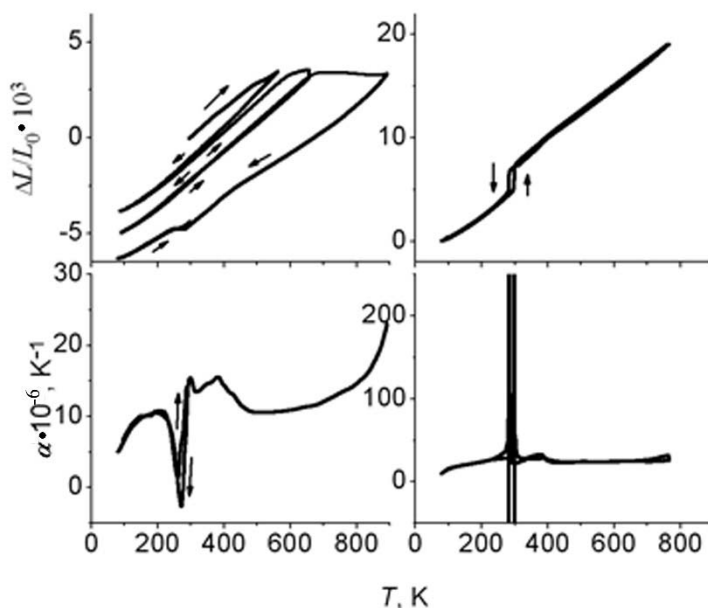


Рисунок 6.31– Относительное удлинение  $\Delta L(T)/L_0$  и температурный коэффициент расширения  $\alpha(T)$  в сплаве  $Ni_{48}Co_2Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ . Слева – КВД, а справа – исходный образцы. Коэффициент  $\alpha(T)$  КВД образца приведен после его нагрева до 900 К.

субмикроструктурную структуру. В аморфно-нанокристаллическом состоянии мартенситное и магнитное превращения на кривых  $\Delta L/L(T)$  и  $\alpha(T)$  не выявляются.

После нагрева выше 600 К зависимости  $\Delta L(T)/L$  и  $\alpha(T)$  образцов в кристаллическом состоянии принимают обратимый характер во всем исследованном интервале температур, а точки ТМП и Тс обнаруживаются по особенностям, характерным для фазовых переходов первого и второго рода в исходных литых сплавах. Однако, поведение размерных параметров в области температур ТМП существенно зависит от структурного состояния образцов. В исходных крупнозернистых сплавах в интервале ТМП, как правило, наблюдаются самопроизвольные скачкообразные изменения размеров образцов, что естественно связать с их растрескиванием из-за сильных локальных напряжений в основном на границах зерен. Напротив, ТМП в образцах в субмикроструктурном мелкозернистом состоянии характеризуется более однородным изменением их размеров в достаточно широком интервале температур в окрестности ТМП.

Следует отметить, что при отжиге КВД образцов может происходить как увеличение, так и уменьшение их линейных размеров. Это видно, например, из сравнения величин и направлений изменения относительного удлинения при отжиге КВД сплавов  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  и  $Ni_{48}Co_2Mn_{28.5}Ga_{21.5}$ , приведенных на рисунках 6.22 и 6.31, соответственно. Можно полагать, что наблюдаемая анизотропия теплового расширения обусловлена различием текстуры исследованных образцов, вырезанных в их разных участках (по радиусу или по хорде на периферии диска) после их пластической деформации КВД. Для выяснения причин анизотропии влияния КВД на размерные параметры рассматриваемых сплавов представляет интерес исследование изменения объёмного эффекта теплового расширения при отжиге КВД образцов. Как видно из экспериментальных данных, приведенных на рисунке 6.32, все исследованные сплавы на основе  $Ni_2MnGa$  в результате КВД имеют практически одинаковые особенности в поведении  $\rho(T)$  и термоЭДС  $S(T)$ . После КВД образцов из-за перехода их в аморфно-нанокристаллическое состояние на кривых  $\rho(T)$ , как и в тепловом расширении, исчезают особенности, связанные с мартенситным и магнитным фазовыми превращениями, свойственные исходным сплавам. При этом, величина удельного сопротивления сплавов возрастает в несколько раз, достигая значений  $\rho=150 \mu\Omega\cdot cm$  и более. Согласно известному эмпирическому правилу Муиджи [148], при указанных значениях  $\rho$  длина свободного пробега электронов проводимости  $L$  становится сравнимой с параметрами решетки  $a$ , происходит инверсия знака температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от положительного в низкоомных металлических сплавах на отрицательный в высокоомном пределе. Именно такие особенности  $\rho(T)$  наблюдаются на эксперименте в исследованных сплавах после их КВД.



Из экспериментальных результатов, приведенных на рисунке 6.32, следует, что температурные зависимости термоЭДС КВД сплавов на основе  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  в широком интервале температур являются линейными функциями, как это обычно наблюдается в аморфных системах. Иногда на кривых  $S(T)$  КВД сплавов вблизи положения температуры исходного ТМП выявляется особенность в виде излома, что связано, скорее всего, с отсутствием полной стабилизации образцов, особенно в центральной части дисков. Абсолютная величина термоЭДС в результате пластической деформации образцов, как правило, уменьшается. На рисунке 6.32 видно, что при  $T \geq 500$  К величина сопротивления всех КВД сплавов на основе  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  необычно резко и необратимо уменьшается, что обусловлено переходом образцов из высоконервновесного аморфно-нанокристаллического состояния в существенно более равновесное субмикроструктурное, атомноупорядоченное по типу  $L2_1$ . Дальнейший нагрев сплавов приводит к линейному росту  $\rho(T)$ ,

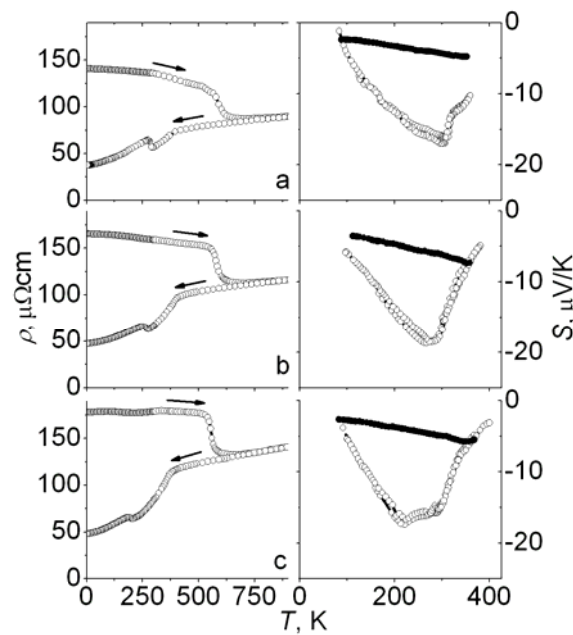


Рисунок 6.32– Электросопротивление  $\rho(T)$  и термоЭДС  $S(T)$  сплавов:  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (a),  $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (b) и  $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (c). Тёмные точки соответствуют значениям термоЭДС в КВД сплавах, светлые – после их нагрева до 900 К.

что обычно наблюдается в случае электрон-фононного механизма рассеяния электронов проводимости в металлах при  $T > [T_c \text{ и } \theta_D]$  (здесь  $\theta_D = 318$  К – температура Дебая в сплаве  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [144]). При последующих процедурах охлаждения и нагрева образцов зависимость  $\rho(T)$  имеет обратимый вид, характерный для литых и БЗР сплавов.

В широкой области температур за исключением точек Кюри и ТМП она определяется обычными для магнитных переходных металлов вкладками, обусловленными электрон-электронным, электрон-магнонным и электрон-фононным механизмами рассеяния электронов проводимости. На кривых  $\rho(T)$  точка Кюри выявляется по излому при  $T \sim 400$  К, а интервал мартенситного превращения вблизи комнатной температуры идентифицируется характерным гистерезисом. По результатам проведенных измерений зависимостей  $\rho(T)$  для всех отожденных сплавов определяются температуры начала и конца ТМП. Величина  $T_c$  достаточно сильно возрастает в основном за счет уменьшения концентрации марганца при его замещении никелем или, напротив, увеличения концентрации марганца за счет галлия.

На рисунке 6.32 видно, что термоЭДС отожденных нестехиометрических сплавов  $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$  с легирующими добавками 2 ат. % Cu и Co имеет вид, обычный для других исходных сплавов на основе  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ . В окрестности  $T_c$  происходит изменение наклона температурной зависимости термоЭДС, как и для электросопротивления. В магнитоупорядоченном состоянии при  $T < T_c$  зависимости  $S(T)$  имеют достаточно сложный вид. Прежде всего, обращает на себя внимание глубокий минимум на кривых  $S(T)$ , что характерно для магнитных сплавов и обычно объясняется особенностями электронной структуры [147], направленными вдоль и против вектора намагниченности [147]. Ниже температуры, совпадающей с точкой  $M_s$  по данным  $\rho(T)$ , на зависимостях  $S(T)$  наблюдается подъем разной степени крутизны с гистерезисом в области температур ТМП. Для всех сплавов на основе  $Ni_2MnGa$  термоЭДС имеет отрицательный знак, который остается неизменным и после КВД образцов. Результаты исследований магнитных свойств КВД сплавов  $Ni_{50}Mn_{28.5}Ga_{21.5}$  и с легирующими добавками 2 ат.% Cu и Co приведены на рисунках 6.33 и 6.34. Видно, что при  $T=2$  К, много меньшей  $T_c$ , кривые намагничивания образцов после нагрева до 900 К имеют вид обычный для ферромагнитных сплавов на основе  $Ni_2MnGa$ . В магнитных полях  $H \approx 1.5$  МА/м зависимости  $M(H)$  становятся линейными функциями, что характерно для области парапроцесса. Согласно экспериментальным данным, приведенным в таблица 6.1, величина спонтанной намагниченности  $M_s$  уменьшается при отклонении состава сплавов от стехиометрического  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  и при легировании четвертым компонентом.

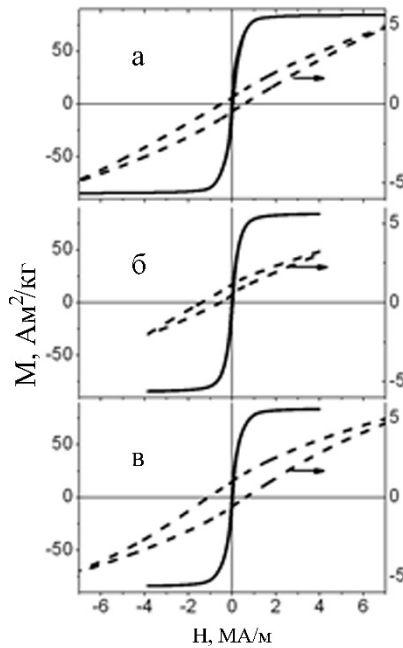


Рисунок 6.33– Полевые зависимости намагниченности сплавов:  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (a),  $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (b) и  $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (c) при  $T=2$  К. Штриховые линии показывают петли гистерезиса КВД образцов, измеренные после охлаждения их в магнитном поле  $H=4$  МА/м. Сплошные линии – после нагрева образцов до  $T=900$  К. Стрелки указывают оси координат.

Напротив, зависимости  $M(H)$  КВД сплавов в исследованных полях  $H \leq 7$  МА/м не выходят в насыщение и определяются процессами технического намагничивания. При этом после охлаждения образцов в магнитном поле наблюдаются смещенные петли гистерезиса  $M(H)$ , характерные для систем с взаимодействующими ферро- и антиферромагнитными подсистемами.

На температурных зависимостях намагниченности образцов, нагретых до 900 К, точки Кюри и ТМП наиболее отчетливо проявляются в условиях слабых магнитных полей при  $H=80$  кА/м. Наблюдаемое в этих полях резкое уменьшение намагниченности при переходе в мартенситную фазу естественно связать с возрастанием константы магнитокристаллической анизотропии и с появлением дефектов в виде границ нанодвойников. Зависимости  $M(T)$ , полученные в области технической кривой намагничивания, характеризуются незначительным гистерезисом вблизи  $T_c$  и достаточно сильным в окрестности ТМП. Однако на кривых  $M(T)$ , измеренных в области парапроцесса при  $H=4$  МА/м, признаки фазового перехода первого рода практически отсутствуют как в точках  $T_c$ , так и в точке ТМП. При переходе в мартенситную фазу для нестехиометрического сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  наблюдается резкое возрастание спонтанного момента, что может быть связано с возможным увеличением степени локализации магнитных моментов или с изменением  $T_c$ .

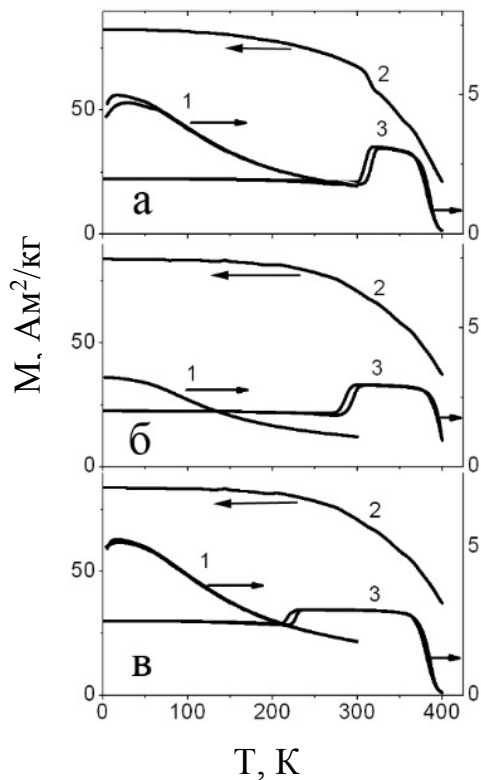


Рисунок 6.34 – Температурные зависимости намагниченности сплавов:  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (а),  $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (б) и  $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  (в) при  $H=4$  МА/м. Кривая 1 получена при охлаждении от комнатной температуры для КВД образцов при  $H=80$  кА/м, кривые 2 и 3 – при охлаждении после их нагрева до 900 К при  $H=4$ МА/м и 80 кА/м, соответственно. Стрелки указывают оси координат.

6.3.7 *Обсуждение результатов.* 1) Проведенные исследования ряда сплавов системы  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  методами ПЭМ и РСФА показывают, что в результате КВД их кристаллическая структура измельчается, переходя в нанокристаллическое состояние. При этом впервые обнаружено, что КВД не только приводит к наноструктурированию сплавов, но и их атомному разупорядочению с образованием не только В2, но и затем А2-ОЦК-фаз, а затем и А1-ГЦК. Аморфизированное состояние возникает только в некоторой незначительной части объема КВД сплавов, возможно формируя аморфный интерфейс между нанозернами. Отжиг сплавов при сравнительно низких температурах  $<570$  К приводит к формированию однородной нанокристаллической ГЦК, затем ОЦК, а в последующем, при более высоких температурах от 770 К, субмикроструктурной сверхструктуры L2<sub>1</sub>.

Исследования теплового расширения показывают значительное увеличение ТКР в результате обработки сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  методом КВД. После высокотемпературного отжига КВД образцов их размеры при комнатной температуре увеличиваются примерно на 1 % (см. рисунок 6.22).

В результате измерений магнитных свойств при температурах ниже комнатной обнаружено существование дальнего магнитного порядка в предельно разупорядоченных КВД сплавах. Несмотря на значительное (в несколько раз) уменьшение величины намагниченности, в КВД

образцах при понижении температуры отчетливо наблюдается переход в магнитоупорядоченное состояние, генетически связанный с точкой Кюри  $T_c=330$  К в исходном литом сплаве  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ . Сравнение вида петель гистерезиса  $M(H)$  в исследованном сплаве, имеющем разные структурные состояния, приводит к заключению, что определяющим в процессах намагничивания является степень однородности образцов.

КВД сплава сопровождается появлением отрицательного ТКС в зависимости  $\rho(T)$  в широком интервале температур ( $T < 500$  К). Сравнение поведения термоЭДС, электросопротивления и магнитных свойств свидетельствует о значительной перестройке электронной зонной структуры сплавов вблизи уровня Ферми в результате деформирующей обработки КВД сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ .

2) При легировании сплава  $Ni_{54}Mn_{25}Ga_{25}$  железом критические точки Кюри и ТМП слабо смещаются по оси температур. В отожженных трех- и четырехкомпонентных сплавах каких-либо существенных различий кристаллической структуры не обнаруживается. Однако в сплаве  $Ni_{54}Fe_1Mn_{20}Ga_{25}$  наблюдается размытие характерных особенностей физических свойств вблизи точек  $T_c$  и ТМП, значительное увеличение электросопротивления и магнитосопротивления. Намагниченность в результате частичного замещения Mn на Fe также возрастает по величине, при этом эффект смещения петель гистерезиса при охлаждении образцов в магнитном поле сохраняется. Все отмеченные особенности исследованных свойств свидетельствуют, что при легировании  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  железом магнитная неоднородность сплавов усиливается при сохранении в образцах конкурирующих обменных связей между магнитоактивными атомами. В то же время, незначительное изменение поведения термоЭДС при замещении атомов Mn на атомы Ni и Fe указывает на то, что в данном случае не происходит существенной перестройки электронной зонной структуры сплавов вблизи  $E_F$ .

КВД приводит к атомному разупорядочению и наноструктуризации до размеров нанокристаллов (10 - 20) нм как исходного сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ , так и легированного железом  $Ni_{54}Mn_{20}Fe_1Ga_{25}$ . Данный процесс сопровождается механически индуцированным фазовым превращением с образованием метастабильной нанокристаллической ГЦК фазы. После КВД величина электросопротивления рассматриваемых сплавов возрастает на порядок. На “полупроводниковом” фоне зависимостей  $\rho(T)$  выявляется область температур (300 – 700) К, соответствующая перестройке кристаллической структуры и атомному упорядочению сплавов. После пластической деформации КВД сплавов знак термоЭДС сохраняется, а зависимости  $S(T)$  при температурах ниже комнатной становятся линейными функциями, что свойственно высокоомным сплавам. Наблюдается возрастание магнитосопротивления и магнитной восприимчивости. При этом спонтанная намагниченность, наоборот, уменьшается на порядок по величине. Указанное поведение исследованных свойств является следствием кардинального

изменения кристаллической, магнитной и электронной подсистем сплавов в результате КВД. Последующий отжиг образцов при  $T > 700$  К приводит к восстановлению кристаллической структуры и поведения всех свойств, характерных для исходных литых сплавов.

3) Аналогичные результаты были получены и на 4-х компонентных сплавах, легированных 2% Co или Cu и 21.5%Ga. Анализ результатов исследований магнитных сплавов на основе  $Ni_2MnGa$  показывает, что после атомного разупорядочения исходных литых образцов методом КВД происходит соответствующее измельчение крупнокристаллической (с размерами зерен 0.3-0.8 мм) структуры в субмикроструктурное (с размерами зерен  $\sim 100-300$  нм) или в аморфно-нанокристаллическое (с размерами нанозерен  $\sim 10$  нм) состояния. Обнаружено, что сплавы после КВД переходят в ГЦК наносостояние за счет механоиндуцированного процесса, а их магнитный порядок становится существенно неоднородным, характеризуясь явными признаками систем с конкурирующими ферро- и антиферромагнитными взаимодействиями.

Следует отметить, что в исследованных нами сплавах на основе  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  наблюдается корреляция между изменением температуры ТМП и величиной параметра  $e/a$ . В то же время имеет место достаточно сильная вариация точек Кюри при отклонении состава сплавов от стехиометрического и при добавлении в сплавы на основе  $Ni_2MnGa$  четвертого компонента в умеренной концентрации (до 2 ат. %).

Поведение тепловых, электрических и магнитных свойств сплавов на основе  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  после БЗР изменяется незначительно, точно также как в результате легирования четвертым компонентом. КВД, напротив, приводит к изменению величины относительного удлинения  $\Delta L(T)/L_0$  и уменьшению абсолютных значений термоЭДС  $S(T)$ . При этом величина электросопротивления, возрастает до значений  $\rho = 150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  и более. Зависимости  $\rho(T)$  КВД сплавов ниже  $T_0 = 500-570$  К изменяют свой наклон с положительного на отрицательный, а в термоЭДС практически исчезает магнитный вклад. В образцах после КВД практически не наблюдаются типичные особенности на температурных зависимостях теплового расширения, электросопротивления и термоЭДС вблизи температур, соответствующих значениям  $T_C$  и ТМП в исходных сплавах.

### Выводы к 6 главе

При выполнении в данной главе систематических исследований влияния мегапластической деформации, используя сдвиговую деформацию кручением под высоким давлением, были получены следующие новые результаты:

1. Обнаружено, что мегапластическая деформация кручением под высоким давлением радикально измельчает поликристаллическую структуру  $L_{21}$ -сплавов Гейслера на основе  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  до нанокристаллического и частично аморфизированного состояния. Установлено,

что по мере роста величины давления (до 5 ГПа) и степени деформации (до 5 оборотов) в сплавах как в аустенитном, так и мартенситном состояниях происходит деформационно-индуцированное атомное разупорядочение и ступенчатая трансформация структуры по схеме  $B2(OЦК) \rightarrow A2(OЦК) \rightarrow A1(ГЦК)$ .

2. Показано, что отжиг при пониженных температурах ( $\leq 570\text{K}$ ) вначале вызывает расстекловывание аморфной структуры, затем (при  $570\text{K} \leq T \leq 770\text{K}$ ) первичную нанорекристаллизацию в смесь фаз  $B2$  и  $L2_1$ , а затем (выше  $770\text{K}$ ) рекристаллизацию в ультрамелкозернистую структуру одновременно с завершающимся атомным упорядочением в сверхструктуру  $L2_1$ .

3. Обнаружен размерный эффект подавления мартенситного превращения в наноструктурном аустените исследованных сплавов (при размере зерен менее 80 нм) при охлаждении вплоть до 130К.

4. Обнаружено, что после пластической деформации кручением под высоким давлением в сплавах имеют место отрицательный температурный коэффициент электросопротивления и магнитоупорядоченное состояние при низких температурах. Последующий отжиг при 800-900 К приводит к восстановлению физических свойств, присущих исходным поликристаллическим сплавам-прототипам.

Результаты, представленные в главе 6, опубликованы в работах [A1, A3].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в диссертационной работе в результате комплексных систематических исследований легированных трех-, четырёх- и пятикомпонентных сплавов системы Ni-Mn-Ga установлены закономерности структурно-фазовых превращений и получены следующие результаты:

1. Определены в сплавах квазибинарного разреза NiMn-NiGa и  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ - $\text{Ni}_{75}\text{Ga}_{25}$  температурно-концентрационные зависимости термоупругих мартенситных превращений и магнитного перехода. Установлены типы и параметры кристаллических решеток аустенита и мартенситных фаз 10M, 14M и 2M, их ориентационные соотношения и пакетно-двойникованная структура.

2. Обнаружено, что в сплавах  $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  и  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$  легирование Cu или Co приводит к уменьшению температур термоупругого мартенситного превращения при некотором росте их температуры Кюри. При совместном легировании Cu и Co взамен Ni в сплавах  $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5-x}\text{Ga}_{21.5}$  или Co взамен Ga в сплавах  $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Co}_x\text{Mn}_{30-x}\text{Ga}_{20}$ , напротив, эти температуры увеличиваются до 400 К, превышая температуры превращений в других ферромагнитных сплавах Гейслера.

3. Показано, что сверхбыстрая (со скоростью охлаждения  $10^5$  К/с) закалка сплавов  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  и  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_1\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$  обеспечивает существенное (на 2-3 порядка) уменьшение размеров зерна, что при реализации термоупругого мартенситного превращения и эффектов памяти формы приводит к значительному возрастанию термоциклической прочности и пластичности образцов. Выявлено, что в быстрозакаленных ультрамелкозернистых сплавах температурный интервал петли гистерезиса физических свойств (электросопротивления и магнитной восприимчивости) термомагнитоупругих мартенситных превращений вдвое уменьшается, а в магнитном поле  $H=4$  МА/м смещается на 5-10 К в область более высоких температур. Сужение температурного гистерезиса обусловлено более высокой химической гомогенностью и ультрамелкозернистой структурой сплавов.

4. Обнаружено, что мегапластическая деформация кручением под высоким давлением радикально измельчает структуру изученных сплавов вплоть до нанокристаллического и частично аморфизированного состояния. Установлено, что по мере роста величины давления и степени деформации в аустенитных и мартенситных сплавах происходит полное атомное разупорядочение и ступенчатая трансформация типа структуры по схеме  $B2(\text{ОЦК}) \rightarrow A2(\text{ОЦК}) \rightarrow A1(\text{ГЦК})$ . Отжиг при пониженных температурах ( $\leq 570$  К) вызывает в данных сплавах расстекловывание аморфной фазы, при  $570\text{K} \leq T \leq 770$  К первичную нанорекристаллизацию в смесь фаз  $L2_1$  и  $B2$ , а выше 770 К обеспечивает рекристаллизацию в



ультрамелкозернистую структуру одновременно с атомным упорядочением по типу L2<sub>1</sub>. В наноструктурном аустените (при размере зерен менее 80 нм) обнаружен размерный эффект подавления термоупругого мартенситного превращения при охлаждении вплоть до температуры 130 К.

5. Получены экспериментальные данные о физических свойствах сплавов после закалки из расплава (электросопротивление, магнитная восприимчивость и намагниченность в сильных магнитных полях, относительное удлинение и коэффициент линейного теплового расширения). Обнаружено, что после мегапластической деформации кручением исследованных сплавы имеют отрицательный температурный коэффициент электросопротивления и магнитоупорядоченное состояние при низких температурах. Последующий отжиг при 800–900 К приводит к восстановлению всех исследованных физических свойств, присущих сплавам-прототипам.

#### Список опубликованных работ автора

- A1. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства сплава Ni<sub>2.16</sub>Mn<sub>0.84</sub>Ga / Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Е.Б. Марченкова, А.Н. Уксусников // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 103. – №3 – С. 280–287.
- A2. Low temperature kinetic properties and structure of Ni<sub>50+x</sub>Mn<sub>25-x+y</sub>Ga<sub>25-y</sub> alloys with shape memory / E.B. Marchenkova, N.I. Kourov, V.V. Marchenkov, V.G. Pushin, A.V. Korolev, H.W. Weber // Journal of Physics: Conference Series. – 2009. – V. 150. – P. 22054–22057.
- A3. Влияние интенсивной пластической деформации кручением на свойства и структуру сплавов Ni<sub>54</sub>Mn<sub>21</sub>Ga<sub>25</sub> и Ni<sub>54</sub>Mn<sub>20</sub>Fe<sub>1</sub>Ga<sub>25</sub> / Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.В. Weber // Физика твердого тела. – 2011. – №. 53. – С. 89–96.
- A4. Влияние легирующих добавок и атомного разупорядочения на физические свойства магнитных сплавов на основе Ni<sub>2</sub>MnGa с эффектом памяти формы / Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Е.Б. Белозеров, Е.Б. Марченкова // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, – вып. 2 – С. 50–56.
- A5. Влияние легирования кобальтом на термоупругие мартенситные превращения и физические свойства магнитных сплавов Ni<sub>50-x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>29</sub>Ga<sub>21</sub> с эффектом памяти формы / В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.Н. Куранова, А.Г. Попов // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – P. 2297–2304.
- A6. Кристаллическая структура и физические свойства магнитных сплавов Ni<sub>50-x</sub>Cu<sub>x</sub>Mn<sub>29</sub>Ga<sub>21</sub> с эффектом памяти формы / Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б.

- Марченкова, В.А. Казанцев, Н.Н. Куранова, А.Г. Попов // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – С. 2351–2358.
- A7. Магнитные и структурные фазовые переходы и степень тетрагональности термоупругого мартенсита в квазибинарных сплавах Гейслера  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  / В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.Н. Куранова, Е.С. Белослудцева // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – С. 43–49.
- A8. Магнитоуправляемые термоупругие мартенситные превращения и свойства мелкозернистого сплава  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  / В.Г. Пушин, Е.Б. Марченкова, А.В. Королев, Н.И. Коуров, Е.С. Белослудцева, А.В. Пушин, А.Н. Уксусников // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – С. 1297–1307.
- A9. Особенности термоупругих мартенситных превращений и свойства ультрамелко-зернистых сплавов  $Ni_{54}Mn_{20}Fe_1Ga_{25}$ , полученных закалкой из расплава/ Е.Б. Марченкова, В.Г. Пушин, Казанцев В.А., А.В. Королев, Н.И. Коуров, А.В. Пушин // Физика металлов и металловедение. – 2018. – Т. 119.–№10 – С. 992–1001.
- A10. Pushin, Vladimir G. Thermoelastic martensitic transitions and shape memory effects: classification, crystal and structural mechanisms of transformations, properties, production and application of promising alloys / Vladimir G. Pushin, Natalia N. Kuranova, Elena B. Marchenkova, Elena S. Belosludtseva, Nikolai I. Kourov, Tatyana E. Kuntsevich, Artem V. Pushin, Alexey N. Uksusnikov; ed. by N. Resnina and V. Rubanik.// Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities –Trans Tech Publications, 2015. – 640 p.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курдюмов, Г.В. Бездиффузионные (мартенситные) превращения в сплавах / Г. В. Курдюмов // Журнал технической физики. – 1948.– Т.18. –№8. –С.999-1025.
2. Курдюмов, Г.В. О термоупругом равновесии при мартенситных превращениях / Г.В.Курдюмов, Л.Г. Хандрос // Доклады Академии наук СССР.– 1949. –Т.66. –№2.– С.211-214.
3. Курдюмов, Г.В. О кинетике превращения аустенита в мартенсит при низких температурах/ Г.В. Курдюмов, О.П. Максимова / Доклады Академии наук СССР. – 1948.– Т.61.– №1.– С.83-86.
4. Курдюмов, Г.В. Явления закалки и отпуска стали / Г.В. Курдюмов. – М.: Металлургиздат, 1960.– 65с.
5. Кауфман, Л. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений/Л. Кауфман, М. Коэн.– М.: Металлургия, 1961.– Т.4.– С.192-289.
6. Хандрос, Л.Г. Мартенситное превращение, эффект памяти формы и сверхупругость / Л.Г. Хандрос, И.А. Арбузова // Металлы, электроны, решетка. – Киев. Наукова думка, 1975.– С.109-143.
7. Shape memory effects in alloys / ed. by J. Perkins. – N.Y.; L.: Plenum Press, 1975. – 480 p.
8. Курдюмов, Г.В. Превращение в железе и стали/ Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. – М.: Наука, 1977. –238 с.
9. Nishiyama, Z. Martensitic Transformation/ Z. Nishiyama. –N.Y.: Academic Press, 1978.
10. Курдюмов, Г.В. Мартенситные превращения: Обзор / Г.В. Курдюмов // Металлофизика. – 1979. Т1.– №1.– С.81-91.
11. Варлимонт, Х. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра, золота / Х. Варлимонт, Л. Дилей.– М.: Наука, 1980. –205 с.
12. Курдюмов, Г.В. Явление термоупругого равновесия фаз при фазовых превращениях мартенситного типа / Г. В. Курдюмов, Л.Г. Хандрос / Металлофизика и новейшие технологии. 1981. –Т.3.– №2. –С.124.
13. Винтайкин, Е.З. Мартенситные превращения / Е.З. Винтайкин // Итоги науки и техники. Серия Металловедение и термическая обработка. 1983. –Т.17. –С.3-63.
14. Вейман, С.М. Бездиффузионные фазовые превращения / С.М. Вейман / Физическое металловедение. 1987. –Т.2. –С.365-406.
15. Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы/ В.А. Лихачев, С.Л. Кузьмин С.Л., З.П. Каменцева. –Ленинград: ЛГУ, 1987. –218 с.

16. Ооцука, К. Сплавы с эффектом памяти формы/ К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки [и др]; под общ. ред. Х. Фунакубо; пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
17. Хачин, В.Н. Никелид титана: структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев.– М.: Наука, 1992. –160 с.
18. Ильин, А. А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах/ А. А. Ильин.– М.: Наука, 1994. 304 с.
19. Материалы с эффектом памяти формы: Справочное изд. / Под. ред. Лихачева В.А.: в 4-х т. Т.1. - СПб: НИИХ СПбГУ. 1997 - 424с.
20. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В. Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Г. Хачин. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368с.
21. Смирнов, М.А. Основы термической обработки / М.А. Смирнов, В. М. Счастливец, Л.Г. Журавлева – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. –496с.
22. Сплавы никелида титана с памятью формы. В 1 ч. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / В. Г. Пушин, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев [и др.]. –Екатеринбург: УрО РАН, 2006. –440 с.
23. Лободюк, В.А. Мартенситные превращения / В. А. Лободюк, Э. И. Эстрин. – М.: Физматлит, 2009. –352с.
24. Лободюк, В.А. Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов/ В.А. Лободюк, Ю.Н. Коваль, В. Г. Пушин // Физика металлов и металловедение. – 2011. –Т. 111. –№2. –С. 169-194.
25. Сагарадзе, В.В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей/ В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – 720 с.
26. Лободюк, В.А. Изотермическое мартенситное превращение. Фазовые превращения мартенситного типа: сборник статей / В.А. Лободюк; под ред. В.В. Немошкаленко. - Киев: Наукова думка,1993. - С. 140-178.
27. Лободюк, В.А. Изотермическое мартенситное превращение / В. А. Лободюк, Э. И. Эстрин // УФН.– 2005.– Т. 175. –№7. –С. 745-765.
28. Ферромагнетики с памятью формы / А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, Т. Тагаки, В.В. Ховайло, Э. И. Эстрин //УФН. –2003.– Т. 173.– №6.– С. 577-608.
29. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys / Т.W. Duerig, К.N. Melton, D. Stockel, С. М. Wayman.–London: Butterworth-Heinemann, –1990.– P.512.– pp.3-20.
30. Olson, G.B. Thermoelastic behavior in martensitic transformations / G.B. Olson, М. Cohen // Scripta Metallurgica.– 1975.– V.9.– №11.– P.1247-1254.

31. Sinclair, R. Lattice image study of a martensite-austenite interface / R. Sinclair, H. A. Mohamed // *Acta Metallurgica*. –1978.– V. 26.– №4. –P. 623-628
32. Глезер, А.М. Упорядочение и деформация сплавов железа / А. М. Глезер, Б.В. Молотилов.– М.: Металлургия, 1984.– 168 с.
33. Ганжула, К. Н. Тетрагональность кристаллической решетки мартенсита и характеристики превращения в распавшихся твердых растворах замещения / К.Н. Ганжула, Ю.Н. Коваль, В.В. Кокорин // *Физика металлов и металловедение*. –1979.– Т. 47.– №4.– С. 881-885.
34. Zener, C. Stress Induced Preferential Orientation of Pairs of Solute Atoms in Metallic Solid Solution / C. Zener // *Physical Review* –1947.– V.71. –N.1.– P.34-38.
35. Nakanishi, N. Elastic constants as they related to lattice properties and martensitic transformation/ N. Nakanishi// *Progress in Materials Science*.–1980.– V. 24.– №34.– P. 143-265.
36. Тяпкин, Ю.Д. Внутрифазовые превращения / Ю.Д. Тяпкин, Н.В. Лясоцкий // *Итоги науки и техники. Сер. МИТОМ*.– М.: 1981. Т.15. –С.47-110.
37. Варлимонт, Х. Количественная оценка смягчения решетки в сплавах, проявляющих эффект запоминания формы / Х. Варлимонт, Н. Русович // *Эффект памяти формы в сплавах*. Пер. с англ.– М.: Металлургия, 1979. – С. 382 – 390.
38. Наканиши, Н. Смягчение решетки и природа ЭЗФ/ Н. Наканиши // *Эффект памяти формы в сплавах*. Пер. с англ.– М.: Металлургия, 1979. – С. 128-154.
39. Оуэн, В. Эффекты запоминания формы и их применение /В. Оуэн// – *Эффект памяти формы в сплавах*. Пер. с англ.– М.: Металлургия, 1979. – С. 254-273.
40. Вейман, С.М. Деформация, механизм явления и другие характеристики сплавов с эффектом запоминания формы / С. М. Вейман // *Эффект памяти формы в сплавах*. Пер. с англ.– М.: Металлургия, 1979. –С. 9-35.
41. Шимизу, К. Исследование особенностей превращения и деформации в сплавах системы Cu-Al-Ni, обладающих эффектом запоминания формы, с помощью световой и электронной микроскопии /К. Шимизу, К. Оцука // *Эффект памяти формы в сплавах*. Пер. с англ.– М.: Металлургия, 1979. –С. 60-85.
42. Ватанайон, С. Мартенситные превращения в сплавах со структурой  $\beta$ -фазы / С. Ватанайон, Р.Ф. Хегеман // *Эффект памяти формы в сплавах*. Пер. с англ.– М.: Металлургия, 1979. –С. 110-128
43. Пушин, В. Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения в сплавах на основе никелида титана / В. Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин // *Известия Вузов. Физика*. – 1985.– Т.27.– №5.– С. 5-20.

44. Кондратьев, В.В. Предпереходные состояния в металлах, их сплавах и соединениях: экспериментальные результаты, модели структуры, классификация/ В.В. Кондратьев, В. Г. Пушин // Физика металлов и металловедение. –1985. –Т.60.– №4.– С. 629-650.
45. Механическая спектроскопия металлических материалов/ М. С. Блантер Головин И.С., Головин С.А. [и др.]– М.: Изд-во МИА, 1994.– 256 с.
46. Morin, M. Internal friction measurements related to the two way memory effect in Cu-Zn-Al alloy exhibiting thermoelastic martensitic transformation/ M. Morin, G. Guenin, P. F. Gobin // Journal de physique. –1981.– Т. 42. –supplement au № 10.– Colloque C5. –p. 1013-1018.
47. Shōichi, S. Lattice Softening and Martensitic Transformation in Cu–Ni–Zn  $\beta$  Phase Alloys/ S. Shōichi, M. Yūichiro and K. Sukeji // Journal of the Physical Society of Japan. – 1976. –41 P. 79-84.
48. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В. Г. Пушин, В.В. Кондратьев // Физика металлов и металловедение. – 1994.– Т. 78.– №5.– С. 40-61.
49. Брус, А. Структурные фазовые переходы/ А. Брус, Р. Каули.: Пер. с англ.– М.:Мир. 1984. 408с.с ил.
50. Николин, Б.И. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах / Б. И. Николин. – Киев: Наукова думка. 1984. 176с.
51. Аномалии упругих свойств монокристаллов TiNi-TiFe / В.Н. Хачин, С. А. Муслов, В. Г. Пушин, Ю. И. Чумляков // Доклады Академии наук СССР. – 1987. –Т. 295. –№3. –С. 606-609.
52. Структура и свойства В2-соединений титана. I. Предмартенситные явления/ В. Г. Пушин В.Н. Хачин, В.В. Кондратьев [и др.] // Физика металлов и металловедение. –1988.– Т. 66.– №2. –С. 350-358.
53. Пушин, В.Г. Рентгенографическое электронномикроскопическое исследование В2 соединения на основе TiNi / В. Г. Пушин, С.А. Муслов, В.Н. Хачин // Физика металлов и металловедение. –1987. –Т. 64. –№4. –С. 802-808.
54. Pushin, V.G. Alloys with a Thermomechanical Memory: Structure, Properties, and Application/ V.G. Pushin // The Physics of Metals and Metallography,– 2000. –V. 90.– Suppl. 1. –P. 568-595.
55. Хунджуа А.Г. Эффект памяти формы и сверхупругость /А. Г. Хунджуа –М.: Физический факультет МГУ. 2010. 32 с.: 19. ил.
56. Кокорин, В.В. Мартенситное превращение в ферромагнитном сплаве Гейслера / В.В. Кокорин, В.А. Черненко // Физика металлов и металловедение. – 1989. –Т. 68. –№ 6. –С. 1157-1161.
57. Magnetic order and phase transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa /P.J.Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L.Town, M.S. Peak //Philosophical Magazine. B.– 1984.– V.49.– P.295-310.

58. Overholser, R W. Chemical ordering in Ni-Mn-Ga Heusler alloys / R.W. Overholser, M. Wuttig, D.A. Neumann // *Scripta Materialia*.– 1999. –V.40. –No.10. –P.1095-1102.
59. Васильев, А.Н. Структурные фазовые переходы в  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , индуцированные низкотемпературным одноосным сжатием / А.Н. Васильев, А. Кайпер, В.В. Кокорин, В.А. Черненко, Т. Такаги, Дж. Тани // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1993.– Т.58. –Т.4.– С.297-300.
60. Large magnetic-field-induced strains in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  single crystals / K. Ullakko, J.K. Huang, C.Kantner, R. C. O’Handley, and V. V. Kokorin // *Applied Physics Letters*. – 1996.– V.69. –P.1966-1968.
61. Phase Transformation and Phonon Anomalies in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, and L.E. Tanner // *Journal de Physique IV* .–1995.– V.5.– P.1139–1144.
62. Zheludev, A. Precursor effect and premartensitic transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ / A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner and L. E. Tanner // *Physical Review B*.– 1996.– V. 54. –N. 21. – P.15045-15050.
63. Worgull, J. Behavior of the elastic properties near an intermediate phase transition in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / J. Worgull, E. Petti, and J. Trivisonno // *Physical Review B*.– 1996. –V. 54. –N.22. –P.15695-15699.
64. Stenger, T. E. Ultrasonic study of the two-step martensitic phase transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / T. E. Stenger and J. Trivisonno // *Physical Review B*.– 1998.– V. 57. –N. 5. –P. 2735-2739.
65. Zuo, F. Magnetic properties of the premartensitic transition in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  alloys / F. Zuo, X. Su, and K.H. Wu // *Physical Review B*. – 1998. –V. 58.– N. 17.– P.11127-11130.
66. Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys /V.A. Chernenko, C. Seguí, E. Cesari, J. Pons and V.V. Kokorin// *Physical Review B*.–1998. –V. 58. – N. 5.– P.2659-2662.
67. Phase transitions in the ferromagnetic alloys  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  / A.D. Bozhko, A.N. Vasilev, V.V. Khovailo, V.D. Buchelnikov // *JETP Lett.* –1998.– V. 67.– N.3.– P.227-232.
68. Phase diagrams in the Ni-Mn-Ga system under compression / V. A. Chernenko, V.V. Kokorin, O.M. Babii, and I.K. Zasimchuk// *Intermetallics*.– 1998. –V.6. –P.29-34.
69. Structural and magnetic phase transitions in shape memory alloys  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  / A. Vasil'ev, A. Bozhko, V. Khovailo, I. Dikshtein, V. Shavrov, S. Seletskii, V. Buchelnikov/ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*–1999. –V. 196–197. –P. 837-839.
70. James, R. D. Large field-induced strains in ferromagnetic shape memory materials / R. D. James, R. Tickle, M.Wuttig. // *Materials Science and Engineering: L*.– 1999. –A273–275. –P.320–325.
71. Molecular beam epitaxy growth of ferromagnetic single crystal (001)  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  on (001) GaAs / J. W. Dong, L. C. Chen, C. J. Palmstrom, R. D. James and S. McKernan// *Applied Physics Letters*. 1999. –V. 75. –P.1443-1445.

72. Phase transformations in rapidly quenched Ni-Mn-Ga / V. A. Chernenko, E. Cesari, J. Pons, C. Seguí // *Journal of Materials Research*.– 2000.–V.15.– N.7. –P. 1496-1501.
73. Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys/Pons J., Chernenko V. A., Santamarta R. and Cesari E. // *Acta Materialia*.– 2000.– V.48.– P.3027-3038.
74. X-ray diffraction study of the structural phase transition of Ni<sub>2</sub>MnGa alloys in high magnetic fields / Yanwei Ma, S. Awaji, K. Watanabe, M. Matsumoto, N. Kobayashi // *Solid State Communications*.– 2000.– V.113. –N. 12. –P.71-76.
75. Reversible structural phase transition in Ni-Mn-Ga alloys in a magnetic field / I. E. Dikshtein, D. I.Ermakov, V. V.Koledov, L. V. Koledov, T. Takagi, A. A. Tulaikova, A. A. Cherechuki, V. G. Shavrov / *JETP Letters*.– 2000.– V.72.– N. 7.– P.373-376.
76. Deep, C.H. Magnetic-field-induced twin boundary motion in magnetic shape-memory alloys / C. H. Deep, Ji Chunhai and V. V. Kokorin // *Physical Review B*. –2000.–V. 61.– N. 22.– P.14913-14915.
77. Epitaxial growth of ferromagnetic Ni<sub>2</sub>MnGa on GaAs(001) using NiGa interlayers/ J. W. Dong, L. C. Chen, J. Q. Xie, T. A. R. Müller, D. M. Carr, C. J. Palmstrom, S. McKernan, Q. Pan, and R. D. James // *Journal of Applied Physics*. –2000. –V.88. –N.12. –P.7357-7359.
78. Wuttig, M. Phase transformations in Ferromagnetic NiMnGa Shape Memory Films/ M. Wuttig, C. Craciunescu, J. Li.// *Materials Transactions*. –2000. –V. 41. –N. 8. –P. 933-937.
79. Martensitic transformations in Ni-Mn-ga System Affected dy External Fields/ V.A. Chernenko, O. M. Babii, V. I'vov and PG. McCormick // *Materials Science Forum*.– 2000.– V.327-328.– P.485-488.
80. Phase transitions in ferromagnetic Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga alloys with regard for the modulation order parameter / V. D. Buchel'nikov, A. T. Zayak, A. N. Vasil'ev, D. L Dalidovich, V. G. Shavrov, T. Takagi and V. V. Khovailo // *JETP*.– 2001.– V. 92.– N.6.– P. 1010-1018.
81. Effect of low dc magnetic field on the premartensitic phase transition temperature of ferromagnetic Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals / W.H. Wang, J.L. Chen, G S. Xiao, G.H. Wu, Z. Wang, Y.F. Zheng, L.C. Zhao, W.S. Zhan // *Journal of Physics: Condensed Matter*. –2001.– V.13.– P. 2607-2613.
82. Straining of NiMnGa by stress and magnetic fields / L. Yuanchang, K. Hiroyuki, T. Minoru, T. Mori// *Scripta Materialia*. –2001. –V. 45. – P. 569–574.
83. MBE growth of ferromagnetic single crystal heusler alloys on (0 0 1) Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As / J.W. Dong, J. Lu, J.Q. Xie, L.C. Chen, R.D. James, S. McKernan, C.J. Palmstrom MBE growth of ferromagnetic single crystal heusler alloys on (0 0 1) Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As// *Physica E*. –2001.– V. 10.– P. 428–432.
84. Phonon softening in Ni–Mn–Ga alloys/Lluís Mañosa, Antoni Planes, J. Zarestky, T. Lograsso, D. L. Schlagel, and C. Stassis // *Physical Review B*.– 2001. –V.64.– N.2.–P. 024305-1-3.



85. New Aspects of Structural and Magnetic Behaviour of Martensites in Ni-Mn-Ga Alloys / V. Chernenko, V. L'vov, E. Cesari, J. Pons, R. Portier, S. Zagorodnyuk // *Materials Transactions.*–2002. –V. 43.– N. 5.– P.856-860.
86. The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni<sub>2</sub>MnGa/ P. J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K.-U. Neumann, B. Ouladdiaf and K.R.A. Ziebeck // *J.Phys.: Condens. Matter* -2001.-V.14.– P.10159-10171.
87. Premartensitic phenomena and other phase transformations in Ni–Mn–Ga alloys studied by dynamical mechanical analysis and electron diffraction/V. Chernenko, J. Pons, C. Seguí, E. Cesari // *Acta Materialia.* –2002. –V.50. –P.53-60.
88. Composition and temperature dependence of the magnetocrystalline anisotropy in Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1+y</sub>Ga<sub>1+z</sub> (x+y+z = 0) Heusler alloys /F. Albertini , L. Pareti, A. Paoluzi, L. Morellon, P. A. Algarabel, and M. R. Ibarra, L. Righi // *Applied physics letters.*– 2002. –V.81.– N.21.– P.4032-4034.
89. Crystal structure and twinning in martensite of Ni<sub>1.96</sub>Mn<sub>1.18</sub>Ga<sub>0.86</sub> magnetic shape memory alloy /G. Mogylnyy, I. Glavatskyy , N. Glavatska, O. Söderberg, Y.Ge, V.K. Lindroos // *Scripta Materialia.*– 2003. –V.48. –P. 1427-1432.
90. Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni–Mn–Ga alloys/ N.Lanska, O.Söderberg, A.Sozinov, and Y. Ge, K. Ullakko, V.K. Lindroos// *Journal of Applied Physics.* – 2004.– V. 95. –N.12. –P.8074–8078.
91. Influence of intermartensitic transitions on transport properties of Ni<sub>2.16</sub>Mn<sub>0.84</sub>Ga alloy/ V.V. Khovailo, K. Oikawa, C. Wedel, T. Takagi, T. Abe, and K. Sugiyama // *Journal of Physics: Condensed Matter* /– 2004. –V.16. –P.1951–1961.
92. Magnetic properties of ferromagnetic shape memory alloys Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ga / D. Kikuchi, T. Kanomata, Y. Yamaguchi, H. Nishihara, K. Koyama, K. Watanabe // *Journal of Alloys and Compounds.* –2004. –V. 383. –P. 184–188.
93. Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys/ J. Chengbao, M. Yousaf, D. Lifeng, W. Wei, X. Huibin// *Acta Materialia.* –2004. –V. 52. –N. 9. –P. 2779–2785.
94. Magnetic properties and magnetostructural phase transitions in Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga shape memory alloys / V. V. Khovailo, V. Novosad, T. Takagi, D.A. Filippov, R.Z. Levitin, and A.N. Vasil'ev // *Physical Review B.* –2004. –V.70. –N.17. –P.1744-1–6.
95. Various magnetic domain structures in a Ni–Mn–Ga martensite exhibiting magnetic shape memory effect /J. Y. Ge, O. Heczko, O. Söderberg and V.K. Lindroos // *Journal of Applied Physics.* 2004. – V. 96. –N. 4. –P. 2159-2163.
96. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys/ Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa // *Applied Physics Letters.*–2004– V.85.– P.4358–4360.

97. Phase transitions in  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  with a high Ni excess /V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov, R. Kainuma; V.V. Koledov, M. Ohtsuka, V.G.Shavrov, T. Takagi, S.V. Taskaev, A.N. Vasiliev //Physical Review B.– 2005. –V.72. –P.224408-1–10.
98. Ohtsuka, M. Phase Relations in the Ni–Mn–Ga Ternary System and Aging Effect on Shape Memory Properties of Ferromagnetic  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Sputtered Films/ M. Ohtsuka, C. Wedel and K. Itagaki // Monatshefte für Chemie.- 2005. –N.136. –P. 1909–1914.
99. Влияние сверхбыстрой закалки на физические свойства сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{25}$  / В. Г. Пушин, Н. И. Коуров, А.В.Королев, В. А. Казанцев, Л.И Юрченко, В. В. Коледов, В. Г. Шавров, В. В. Ховайло //Физика металлов и металловедение. – 2005. –Т.99.– № 4.– С. 64-74.
100. Magnetocaloric properties of  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$  / S. Stadler, M. Khan, J. Mitchell, N. Ali, A. M. Gomes, I. Dubenko, A. Y. Takeuchi and A. P. Guimarães . //Applied Physics Letters.–2006.– V. 88. – P. 192511-1–3.
101. Martensitic transformations and magnetic-field-induced strains in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$  alloys / A. G. Popov, E.V. Belozarov, V. V. Sagaradze , N. L. Pecherkina ,I. G. Kabanova, V. S. Gaviko, V. I.Khrabrov // The Physics of Metals and Metallography. – 2006. –V.102. –N.2. –P. 140-148.
102. Magnetocaloric properties of the  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}(\text{Cu},\text{Co})_x\text{Ga}$  heusler alloys / A. M. Gomes, M. Khan, S. Stadler, N. Ali, I. Dubenko, A. Y. Takeuchi, and A. P. Guimarães //Journal of Applied Physics. – 2006.– V.99.– 08Q106-1–3.
103. Composition and temperature dependence of the thermoelectric power of  $\text{Ni}_{(2+x)}\text{Mn}_{(1-x)}\text{Ga}$  alloys / A. Bhoje, J. H. Monteiro, J. C. Cascalheira, S. K. Mendiratta, K. R. Priolkar and P. R. Sarode Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006.– V. 18. –P. 10843-10851.
104. Magnetic-Field Induced Two-Way Shape Memory Effect of Ferromagnetic  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Sputtered Films / M. Ohtsuka, Y. Konno, M. Matsumoto, T. Takagi, K. Itagaki // Materials Transactions.– 2006.– V. 47.– N. 3.– P. 625-630.
105. Powder x-ray diffraction study of the thermoelastic martensitic transition in  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.05}\text{Ga}_{0.95}$  / R. Ranjan , S. Banik, S. R. Barman , U. Kumar, P. K. Mukhopadhyay, and D. Pandey //Physical Review B.– 2006. V.74.– P.224443-1–8.
106. Phase diagram and electronic structure of  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  / S. Banik, A. Chakrabarti, U. Kumar, P. K. Mukhopadhyay, A. M. Awasthi, R. Ranjan, J. Schneider, B. L. Ahuja and S. R. Barman // Physical Review B.– 2006. –V. 74.– P.085110-1–7.
107. Xu, H.B. Ni-Mn-Ga high temperature shape memory alloys / H.B. Xu, Y. Li and C. B. Jiang // Mat. Sci. Eng.– 2006. –V. A438–440.– P. 1065–1070.
108. Shape memory and martensite deformation response of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  / J. D. Callaway , R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, N. Miller, H. J. Maier and Y. Chumlyakov //Smart Materials and Structures.– 2007.– V.16.– S108–S114.

109. Commensurate and incommensurate “5M” modulated crystal structures in Ni–Mn–Ga martensitic phases / L. Righi, F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, G. Calestani // *Acta Materialia*.– 2007. –V.55.– P.5237–5245.
110. Фазовый состав и механические свойства сплава Гейслера Ni<sub>2</sub>MnGa, легированного железом и вольфрамом / Н. Н. Степанова, Д. П. Родионов, В. А. Казанцев, В. А. Сазонова, Ю. И. Филиппов // *Физика металлов и металловедение*. –2007. –Том 104. –№ 6. –С. 661-667.
111. Structural studies of Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga by powder x-ray diffraction and total energy calculations / S. Banik, R. Ranjan, A. Chakrabarti, S. Bhardwaj, N.P. Lalla, A.M. Awasthi, V. Sathe D.M. Phase, P.K. Mukhopadhyay, D. Pandey and S.R. Barman // *Physical Review B*.– 2007.– V. 75.– P.104107-1–9.
112. Growth and magnetic control of twinning structure in thin films of Heusler shape memory compound Ni<sub>2</sub>MnGa / C. A. Jenkins, R. Ramesh, M. Huth, T. Eichhorn, P. Pörsch, H. J. Elmers, and G. Jakob // *Applied Physics Letters*.– 2008.– V.93.– P. 234101-1–3.
113. Martensitic and magnetic transformation in Ni–Mn–Ga–Co ferromagnetic shape memory alloys / D.Y. Cong, S.Wang, Y.D. Wang, Y. Ren, L. Zuo, C. Esling // *Mat. Sci. Eng.: A*. 2008. –V. 473.– N. 1–2.– P. 213-218.
114. Crystal structure of 7M modulated Ni–Mn–Ga martensitic phase / L. Righi, F. Albertini, E. Villa, A. Paoluzi, G. Calestani, V. Chernenko, S. Besseghini, C. Ritter, F. Passaretti // *Acta Materialia*.– 2008.– V. 56.– N. 16.– P. 4529-4535.
115. Effect of ball milling and post-annealing on magnetic properties of Ni<sub>49.8</sub>Mn<sub>28.5</sub>Ga<sub>21.7</sub> alloy powders / B. Tian, F. Chen, Y. Lie, Y.F. Zheng // *Intermetallics*.– 2008.– V.16.– P.1279-1284.
116. Delocalization and hybridization enhance the magnetocaloric effect in Cu-doped Ni<sub>2</sub>MnGa / S. Roy, E. Blackburn, S.M. Valvidares, M.R. Fitzsimmons, S.C. Vogel, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, S.K. Sinha and J.B. Kortright // *Physical Review B*.– 2009. –V.79. –P.235127-1–5.
117. Effect of alloying Ni-Mn-Ga with Cobalt on thermal and structural properties / K. Rolfs, R.C. Wimpory, W. Petry and R. Schneider // *Journal of Physics: Conference Series*. –2010. –V. 251. –P.012046-1–4.
118. Thermal and microstructural evolution under ageing of several high-temperature Ni-Mn-Ga alloys / R. Santamarta, E. Cesari, J. Muntasell, J. Pons, P. Ochin// *Intermetallics*.– 2010.– P. 1-7.
119. Adaptive Modulations of Martensites / S. Kaufmann, U. K. Rossbler, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz and S. Fahler // *Physical Review Letters*. 2010. –V.104.– P.145702-1–4.
120. Highly mobile twinned interface in 10 M modulated Ni-Mn-Ga martensite: Analysis beyond the tetragonal approximation of lattice / L. Straka, O. Heczko, H. Seiner, N. Lanska, J. Drahokoupil, A. Soroka, S. Fahler, H. Hanninen, A. Sozinov // *Acta Materialia*. –2011.– V.59.– P.7450-7463.

121. Twin relationships of 5M modulated martensite in Ni–Mn–Ga alloy / Z. Li, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo // *Acta materialia*.– 2011.– V. 59.– N. 9.– P. 3390-3397.
122. Study of Ni–Mn–Ga–Cu as single-phase wide-hysteresis shape memory alloys/Y. Li, J. Wang, C. Jiang. // *Materials Science and Engineering: A*. 2011.– V. 528.– N. 2011.– P. 6907-6911.
123. Microstructure, martensitic transformation and properties in the Ni<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Ga<sub>16</sub>Cu<sub>4</sub> ferromagnetic shape memory alloy / G.F. Dong, L. Gao, C.L. Tan, W. Cai // *Materials Science and Engineering: A*.– 2012.–V. 558.– P. 338-342.
124. Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloy system / W. Yu, H. Chonghui, G. Jinghui, Y. Sen, D. Xiangdong, S. Xiaoping and R. Xiaobing // *Applied Physics Letters*.– 2012.– V.101.– P.101913-1–4.
125. Extended investigation of intermartensitic transitions in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys: A detailed phase diagram determination/ A. Çakır, L. Righi, F. Albertini, M. Acet, M. Farle, and S. Aktürk // *Journal of Applied Physics*. –2013.– V.114.– P.183912-1–9.
126. Magnetic properties and phase diagram of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>Ga<sub>x</sub> ferromagnetic shape memory alloys/ X. Xu, M. Nagasako, W. Ito, Rie Y. Umetsu, T. Kanomata R. Kainuma / *Acta Materialia*.– 2013.–V. 61.– N. 18. –P. 6712-6723.
127. Structural and Magnetic Properties of Melt-Spun Ni-Mn(Fe)-Ga Ferromagnetic Shape Memory Ribbons/ V. Khovaylo, V. Koledov, D.I. Kuchin, V.G. Shavrov, N.N. Resnina, H. Miki, J.J. Suñol, B. Hernando // *IEEE Transactions on Magnetics*.–2014.– V. 50– N. 4.– P.2501203.
128. Çakır, A. Kinetic arrest and exchange bias in L1<sub>0</sub> Ni–Mn–Ga /A. Çakır, M. Acet, M. Farle // *Physica Status Solidi B*.– 2014. –V.251.– N.10.– P.2120-2125.
129. Thermal stability and microstructure of Ni-Mn-Ga-Cu high temperature shape memory alloys / R. Santamarta, J. Muntasell, J. Font, E. Cesari. // *J. of All. and Comp.* –2015. –V.648. –P. 903–911.
130. Magnetostructural coupling and magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga-Cu microwires / Zhang Xuexi, Qian Mingfang, Zhang Zhe, Wei Longsha, Geng Lin, and Sun Jianfei // *Applied Physics Letters*.– 2016. –V.108. –P.052401-1–5.
131. Critical behavior in Ni<sub>2</sub>MnGa and Ni<sub>2</sub>Mn<sub>0.85</sub>Cu<sub>0.15</sub>Ga/ Ahmad Us S, Jing-Han Chen, David Young, Igor Dubenko, Naushad Ali and Shane Stadler // *Journal of Applied Physics*– 2018.– V.123.– P.203904-1–9.
132. NiMn-Based Metamagnetic Shape Memory Alloys/ R. Kainuma, K. Ito, W. Ito, R.Y. Umetsu, T. Kanomata, I. Kiyohito // *Materials Science Forum*.– 2010.–V. 635.– P. 23-31.
133. Бучельников, В. Д. Магнитокалорический эффект в сплавах гейслера Ni-Mn-X (X=Ga, In, Sn, Sb) / В.Д. Бучельников, В.В. Соколовский // *Физика металлов и металловедение*. –2011.– Т.112.– С.633-355.

134. Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily/ S. Kaufmann, R. Niemann, T. Thersleff, U. K. Röbber, O. Heczko, J. Buschbeck, B. Holzapfel, L. Schultz and S. Fähler // *New Journal of Physics*.– 2011.– V.13. –P. 053029-1–24.
135. Crystallographic features of the martensitic transformation and their impact on variant organization in the intermetallic compound  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$  studied by SEM/EBSD/ Chunyang Zhang, Yudong Zhang, Claude Esling, Xiang Zhao and Liang Zuoa // *IUCrJ* 2017. –V.4. –P.700–709.
136. Identification of novel compositions of ferromagnetic shape-memory alloys using composition spreads / I. Takeuchi, O.O. Famodu, J.C Read, M.A Aronova, K.S Chang, C. Craciunescu, S.E. Lofland, M. Wuttig, F.C. Wellstood, L. Knauss, A. Orozco // *Nature Materials*.– 2003. –V. 2.– N. 3.– P.180-184.
137. Krenke, T. Untersuchung der martensitischen Umwandlung und der magnetischen Eigenschaften Mangan-reicher Ni-Mn-In- und Ni-Mn-Sn- Heusler-Legierungen. Der Dissertation: Doktors der Naturwissenschaften. Der Universität Duisburg-Essen. Duisburg, 2007. –P.1-153
138. Fabrication and Characterization of Sputtered  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Thin Films / Masaya Suzuki, Makoto Ohtsuka, Takanobu Suzuki, Minoru Matsumoto, Hiroyuki Miki // *Materials Transactions*.– 1999 –V. 40.– N. 10 –P. 1174-1177.
139. Phase transformation and magnetic properties in Ni–Mn–Ga Heusler alloys / I. Babita, M. M. Raja, R. Gopalan, V. Chandrasekaran, and S. Ram // *Journal of Alloys and Compounds*.–2007.– V.432.– P.23-29.
140. Krasevec, V. The complex martensite in quenched NiMn alloy / V. Krasevec // *Physica status solidi: (a)* – 1975 – V. 30. – P. 241 – 250.
141. An x-ray absorption spectroscopy study of Ni–Mn–Ga shape memory alloys/ V. G. Sathe, A. Dubey, S. Banik, S.R. Barman and L. Olivi // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013.– V. 25.– P. 1-17.
142. Mott, N.F. The electrical resistivity of liquid transition metals / N.F. Mott, // *Philosophical Magazine*. –1972. –V.26. –No.6. –P.1249-1261.
143. Ziman, J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals /J.M. Ziman // *Philosophical Magazine*. – 1961.– V.6.– No.68.– P.1013-1034.
144. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский.– М.: Наука, 1971.– 1032 с.
145. Мория Т. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами/ Т. Мория.– М.: Наука, 1988.– 287с.
146. Валиулин, Э.Г. Двухуровневые системы и низкотемпературный минимум сопротивления в разупорядоченных сплавах переходных металлов на основе титана/ Э.Г. Валиулин, Н.В. Волкенштейн, М.И. Кацнельсон, А.С. Щербаков// *Физика металлов и металловедение*. –1985. –N. 60. –С.499.

147. Термоэлектродвижущая сила металлов/ Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг; пер. с англ.; под ред. Д.К. Белашенко. –М.: Металлургия, 1980.– С. 248.
148. Mooij, J.H. Electrical conduction in concentrated transition metal alloys/ J.H. Mooij // *Physica Status Solidi: (a)*. –1973. –V.17. –No.2.– P.521-530.
149. Features of structure and phase transformations in shape memory TiNi-based alloys after severe plastic deformation / V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev R.Z., N.I. Kourov, N.N. Kuranova, E.A. Prokofiev, L.I. Yurchenko // *Annales de Chimie Science des Materiaux*.– 2002.– V.27. –№3. –P.77-88.
150. Development of methods of severe plastic deformation for the production of high-strength alloys based on titanium nickelide with a shape memory effect / V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, N.I. Kourov, N.N. Kuranova, E.A. Prokofiev, L.I. Yurchenko// *The Physics of Metals and Metallography*. –2002.– V. 94. –Suppl.1.– P. S54-S68.
151. Использование интенсивных деформаций для получения объемных нанокристаллических материалов из аморфных сплавов/ Р.З. Валиев, В.Г. Пушин, Д.В. Гундеров, А.Г. Попов // *ДАН*. 2004. –Т. 398. –№1.– С. 54-56.
152. Эволюция структуры при интенсивной пластической деформации сплавов с памятью формы на основе никелида титана / С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, С.В. Добаткин, И.Б. Трубицина, Е.В. Татьянанин, В.В. Столяров, Е.А. Прокофьев // *Физика металлов и металловедение*. 2004. –Т. 97. –№6. –С. 84-90.
153. Severe Plastic Deformation of Melt-Spun Shape Memory Ti<sub>2</sub>NiCu and Ni<sub>2</sub>MnGa Alloys / V.G. Pushin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, D.V. Gunderov, A.V. Korolev, N.I. Kourov, T.E. Kuntsevich, E.Z. Valiev, L.I. Yurchenko // *Materials Transactions*. –2006. – V. 47. – №03. – P. 546-549.
154. Production of TiNi amorphous/nanocrystalline wires with high strength and elastic modulus by severe cold drawing / K. Tsuchiya, Y. Hada, T. Koyano, K. Nakajima, M. Ohnuma, T. Koike, Y. Todaka, M. Umemoto // *Scripta Materialia*.– 2009. –V. 60. – P. 749-752.
155. Deformation mechanism of NiTi shape memory alloy subjected to severe plastic deformation at low temperature / Y. Zhang, S. Jiang, L. Hu, Y. Liang// *Materials Science and Engineering: A*.– 2013. –V. 559.– P. 607-614.
156. Formation of nanostructures in thermomechanically-treated Ti–Ni and Ti–Nb-(Zr, Ta) SMAs and their roles in martensite crystal lattice changes and mechanical behavior / S. Prokoshkin, V. Brailovski, A. Korotitskiy, S. Dubinskiy, M. Filonov, M. Petrzhik// *Journal of Alloys and Compounds*.– 2013. –V. 577. –Suppl. 1. –P. S418-S422.
157. Nanostructures and stress-induced phase transformation mechanism in titanium nickelide annealed after moderate cold deformation / S. Prokoshkin, S. Dubinskiy, V. Brailovski, A. Korotitskiy, A. Konopatsky., V. Sheremetyev, E. Blinova // *Materials Letters*.– 2017. –V. 192. –P. 111-114.

158. Phase transformations of severely plastically deformed Ti-Ni-Pd high-temperature shape memory alloys / S. Tulic, M. Kerber, T. Waitz, M. Matsuda // *Funct. Mater. Lett.* –2017.– V.10.– №.1. – P. 1740012-1 – 1740012-8.
159. Nanostructure features and stress-induced transformation mechanisms in extremely fine-grained titanium nickelide / S. Prokoshkin, S. Dubinskiy, A. Korotitskiy, A. Konopatsky, V. Sheremetyev, I. Shchetinin, A. Glezer, V. Brailovski // *Journal of Alloys and Compounds.*–2019.– V. 779. –P. 667-685.
160. In situ observation of the “crystalline⇒amorphous state” phase transformation in Ti<sub>2</sub>NiCu upon high-pressure torsion / R.V. Sundeev, A.V. Shalimova, A.M. Glezer, E.A. Pechina, M.V. Gorshenkov, G.I. Nosova // *Materials Science and Engineering: A.* 2017.– V. 679.– P. 1-6.
161. Мартенситное превращение и электрические свойства сплава Ni<sub>2.14</sub>Mn<sub>0.81</sub>Fe<sub>0.05</sub>Ga в различных структурных состояниях / Р.Н. Имашев, Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, В.Г. Шавров, В.В. Коледов // *Физика твердого тела.* –2005.– Т. 47.– №3.– С. 536-539.
162. Development of martensitic transformation induced by severe plastic deformation and subsequent heat treatment in polycrystalline Ni<sub>52</sub>Mn<sub>24</sub>Ga<sub>24</sub> alloy / I.I. Musabirov, I.M. Safarov, R.R. Mulyukov R.R., I.Z. Sharipov, V.V. Koledov // *Letters on materials.*– 2014. –№4. – P. 265-268.