

Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ РАДИОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ
им. В.А. КОТЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН)

На правах рукописи



Кузнецов Дмитрий Дмитриевич

**«СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, МАГНИТНЫЕ И
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ
ГЕЙСЛЕРА СИСТЕМЫ Ni-Mn-In(V)»**

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
Коледов Виктор Викторович

Москва — 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Литературный обзор. Структура, фазовые превращения и физические свойства сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In.....	16
1.1 Функциональные сплавы Гейслера.....	16
1.2 Кристаллическая структура сплавов Гейслера	18
1.2.1 Структура аустенита сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In.....	19
1.2.2 Структура мартенсита сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In.....	22
1.3 Эффект магнитной памяти формы.....	28
1.4 Магнитокалорический эффект.....	32
1.5 Эластокалорический эффект	35
Выводы к главе 1.....	37
2 Материалы и методы исследования	39
2.1 Исследуемые материалы.....	39
2.2 Методы исследования свойств и структуры.....	43
3 Диффузионно-контролируемые фазовые превращения в сплавах системы Ni-Mn-In.....	45
3.1 Микроструктура аустенита сплавов $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ и $Ni_{50,7}Mn_{33,4}In_{15,6}V_{0,3}$	45
3.2 Физические свойства сплавов $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ и $Ni_{50,7}Mn_{33,4}In_{15,6}V_{0,3}$	74
Выводы к 3 главе	82
4 Метамагнитоструктурное термоупругое мартенситное превращение в сплавах системы Ni-Mn-In(V)	84
4.1 Влияние структуры аустенита на метамагнитоструктурное термоупругое мартенситное превращение	84
4.2 <i>In situ</i> исследование влияния размера на термически индуцированное мартенситное превращение в нестехиометрическом сплаве на основе Ni-Mn-In(V).....	101

Выводы к 4 главе.....	105
5 Термодинамическая модель для описания особенностей фазовых превращений в сплавах Гейслера системы Ni-Mn-In(V), легированных ванадием.....	106
5.1 Термодинамическая модель для описания связанных фазовых переходов в сплавах.....	108
5.2 Аналитические расчеты.....	109
5.3 Численное моделирование.....	114
Выводы к 5 главе.....	118
Заключение.....	118
Список литературы	121
Благодарности.....	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности. Современные темпы развития экономики, науки и техники выдвигают всё более серьезные требования к конструкционным и особенно функциональным материалам различного назначения. Привлекают внимание исследователей и инженеров такие яркие эффекты в твердотельных материалах, как изменение температуры материала под воздействием внешних полей (магнитного, электрического, поля механических напряжений), эффект памяти формы (ЭПФ) и магнитная память формы – изменение и восстановление формы под воздействием внешних магнитных полей. Такого рода эффекты признаны перспективными в самых различных сферах от энергетики, в качестве хладагентов, до активных механических материалов в микро- и наномеханике (МЭМС, НЭМС). Многие из таких материалов, в том числе сплавы Гейслера, на основе системы Ni-Mn-In, совмещают в себе несколько различных ярких эффектов, что делает их еще более перспективными и интересными, как с практической точки зрения, так и с точки зрения фундаментальных исследований, за что они получили наименование «мультифункциональных». Однако технологии производства и использования этих материалов не лишены недостатков и ряда проблем, поэтому детальное изучение этих сплавов и их структуры крайне важно для будущего технологического практического применения и создания устройств на основе этих материалов.

В отличие от стехиометрического сплава Гейслера Ni_2MnGa , который в ферромагнитном состоянии претерпевает термоупругий структурный мартенситный переход сдвигового типа примерно при 210K [1, 2], стехиометрический Ni_2MnIn термодинамически стабилен даже при снижении температуры до 0 K [3, 4]. Таким образом, исследования сплавов на основе Ni-Mn-In сосредоточены преимущественно на нестехиометрических составах, особенно на обогащенных Mn системах $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{In}, \text{Mn})$ и легированных различными элементами. Рентгеноструктурные исследования показали, что для тройных обогащенных Mn сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($0 \leq x \leq 25$) структура немодулированного

мартенсита существует в сплавах с относительно низким содержанием In ($x \leq 10$) [5]. При $10 < x \leq 16$ мартенсит имеет модулированную структуру. Когда содержание In, продолжает увеличиваться, при $x > 0,16$, мартенситное превращение исчезает [6]. При содержании In $10 < x \leq 16$ в сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ кристаллическая структура мартенсита перестает соответствовать структуре NiMn (немодулированная двойная тетрагональная структура $L1_0$) и демонстрирует длиннопериодическую слоистую модулированную структуру [5]. Методами просвечивающей электронной микроскопии в сплавах на основе Ni-Mn-In наблюдались модулированные структуры 3M, 5M, 7M и 8M. Отличные магниточувствительные характеристики сплавов на основе Ni-Mn-In часто наблюдаются только в сплавах с модулированной мартенситной структурой. Однако количественная связь между модулированной структурой и свойствами еще не установлена. Таким образом, точное определение кристаллической структуры модулированного мартенсита имеет большое значение для понимания и оптимизации магнито зависимого поведения нестехиометрических сплавов Гейслера.

Технологии производства и использования этих материалов не лишены ряда проблем. Сравнительно большой гистерезис, хрупкость и пониженная технологичность серьезно ограничивают потенциал и препятствуют коммерческому использованию. Старение аустенита, особенно длительное старение, может привести к выделению метастабильных или стабильных фаз, не участвующих в превращении, но меняющих условия его реализации, что изменит состав матрицы, прочность и, следовательно, функциональные свойства материалов. Если во время эксплуатации в диапазоне температур фазового превращения происходит постоянное старение аустенита, процессы выделения могут изменить микроструктуру материала и обратимость превращения. Это довольно интересно, поскольку означает, что появляется возможность правильно настроить функциональные свойства, в частности, магнитокалорический эффект (МКЭ) и эффект памяти формы (ЭПФ), который можно регулировать непрерывно, выбирая подходящую температуру старения.

Образование неравновесных и переходных фаз в метастабильных сплавах при низкотемпературной термической обработке в настоящее время представляет большой интерес, поскольку они обеспечивают потенциальный метод управления размером и распределением фаз и, следовательно, результирующими механическими свойствами. Таким образом, изучение термической и фазовой стабильности является ключевым моментом для оценки пригодности материалов к использованию. Поэтому детальное изучение этих сплавов и их структуры крайне важно для технологичного практического применения и создания устройств на основе этих материалов.

В рамках данной диссертации для изучения подходов к разработке и созданию новых наноструктурных магнитных материалов особое внимание уделено использованию просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), поскольку интересующие объекты имеют размер в нанометровом диапазоне и только на этом уровне можно исследовать особенности необходимые для дальнейшей модификации материалов. По сравнению с другими методами *in situ* ПЭМ представляет собой метод, который может фиксировать наноразмерную морфологию эволюции, границу между аустенитом и мартенситом, позволяет идентифицировать начальные стадии распада, которые обычно сложно или невозможно наблюдать с помощью других методов. Понимание природы, механизмов формирования структуры, её взаимосвязи между со свойствами на наноуровне является важным в разработке как наноразмерных, так и макроразмерных структур.

Низкотемпературное мартенситное превращение, которое в данной системе протекает во взаимосвязи с магнитным превращением, как связанный метамагнитоструктурный фазовый переход (ММСП), исследовано в работе традиционными методами: дифференциальной сканирующей калориметрии и магнитометрии. Известные термодинамические модели на основе разложения свободной энергии по параметрам порядка: структурному и магнитному, адаптированы для качественного объяснения общего характера зависимости свойств сплава от магнитного поля и степени легирования ванадием.

Цель работы — изучить фазовые диффузионно-контролируемые и бездиффузионные структурные превращения, магнитные превращения сплавов Гейслера системы Ni-Mn-In (и легированных V) по температуре и во внешнем магнитном поле.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Подготовить и исследовать серии образцов сплавов, $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$, $\text{Ni}_{51,0-x}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_x$ ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1$). Изучить методами термического анализа, методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии процессы протекания диффузионных и бездиффузионных фазовых переходов в температурном интервале от криогенных до температур плавления.
2. Изучить особенности протекания фазовых переходов в зависимости от геометрических размеров образцов в наномасштабе.
3. Изучить особенности термоупругого мартенситного метамгнитоструктурного переход в зависимости от степени легирования V и внешнего магнитного поля.
4. Предложить термодинамическую модель для качественного описания фазового мартенситного превращения в зависимости от степени легирования V и внешнего магнитного поля.

В качестве **объектов исследования** выбраны сплавы на основе системы Ni-Mn-In номинальных составов $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ и Ni-Mn-In(V) (таблица 1). В ходе подготовки, образцы сплавов подвергались различным термическим обработкам.

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

Научную новизну определяют следующие научные результаты, полученные лично соискателем:

1. Проведены аналитические исследования с помощью *in-situ* просвечивающей микроскопии (ПЭМ) и впервые в сплавах системы Ni-Mn-In получено детальное представление о процессе разделения фаз при термической обработке в интервале температур от криогенных до температуры плавления.

2. На основании анализа образования неравновесных и переходных фаз в метастабильных сплавах Гейслера $\text{Ni}_{50,7}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{0,3}$ и $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ при низкотемпературной термической обработке показана возможность управления размером и распределением фаз и, следовательно, результирующими свойствами.

3. На основе результатов экспериментальных исследований зависимостей намагниченности от температуры сплавов Гейслера $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_x$ ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1$ ат. %) и $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в слабых и сильных магнитных полях, предложена феноменологическая модель, объясняющая особенности фазовых переходов, а именно: снижение под влиянием магнитного поля и степени легирования сплава температуры метамагнитоструктурного термоупругого мартенситного фазового перехода 1-го рода.

Научная и практическая значимость

Можно выделить следующие аспекты научной и практической значимости работы:

Установленные в работе температурно-концентрационные и структурно-морфологические особенности фазовых превращений существенно дополняют представления о физике процессов, протекающих при термической обработке сплавов системы Ni-Mn-In. Полученные данные по модификации их микроструктуры и свойств дают возможность использовать сплавы на основе системы Ni-Mn-In для разработки и изготовления различных функциональных элементов с эффектами памяти формы и калорическими эффектами в разных промышленных областях.

Показано, что изменением микроструктуры аустенита, размерами образца и легированием можно адаптировать температуры перехода (магнитные, структурные), чувствительность температуры мартенситного перехода к магнитному полю и степень гистерезиса, связанного со структурным мартенситным переходом.

Наблюдаемый процесс разделения фаз при термической обработке сплавов дает возможность оптимизировать функциональные свойства, в частности, магнитокалорический эффект (МКЭ) и эффект памяти формы (ЭПФ), на которые

можно влиять, выбирая подходящие параметры старения и распада. Таким образом, контролируя процессы выделения и управляя микроструктурой, можно оптимизировать функциональные свойства.

Наблюдаемые размерные эффекты и особенности мартенситного превращения в тонкой клиновидной фольге имеют важное значение для потенциального применения исследуемых материалов для создания механических микро- и наноустройств.

Методологические основы исследования. Исследованные в работе сплавы, а также их режимы термообработки, были разработаны и выполнены в ИПСМ РАН и ИРЭ им. В.А. Котельников РАН. Основными методами для проведения структурных исследований выбраны просвечивающая электронная микроскопия, в том числе высокого разрешения, сканирующая электронная микроскопия и рентгеноструктурный фазовый анализ. Магнитные и термодинамические свойства изучены при использовании современных традиционных методик: исследования магнитных свойств (вибрационный магнитометр, СКВИД), дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ, термогравиметрический анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сплавы Гейслера $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$, $\text{Ni}_{50,7}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{0,3}$, после гомогенизационного отжига, в процессе охлаждения претерпевают диффузионно-контролируемые превращения, а именно концентрационный псевдоспинодальный распад и атомное упорядочение. В результате образуется метастабильный твёрдый раствор аустенита, состоящий из когерентных областей: полностью упорядоченных (L_{21} , обогащённых индием), частично упорядоченных (B_2 , обедненных индием). Аустенит полученный таким образом способен к термоупругому мартенситному превращению.
2. Температура конца термоупругого мартенситного превращения (M_f) сплавов Гейслера, закалённых в холодной воде, $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ и $\text{Ni}_{50,7}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{0,3}$ снижается при уменьшении толщины образца. M_f в объёмном сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ и в фольге из него, толщиной 50 нм составляет 234 К и 160 К,

соответственно, с одновременным образованием 10М и 14М модулированных мартенситов. В сплаве, охлаждённом естественным образом в печи, термоупругое мартенситное превращение при понижении температуры происходит двухстадийно – сначала образуется 10М при 160 К, а затем 14М при 150 К мартенсит. Температура M_f в объёмном сплаве $Ni_{50,7}Mn_{33,4}In_{15,6}V_{0,3}$ и в фольге из него толщиной 50 нм составляет 268 К и 233 К, соответственно, с одновременным образованием 6М, 10М и 14 М модулированных мартенситов. При дальнейшем уменьшении толщины соответствующей фольги термоупругое мартенситное превращение блокируется для обоих рассмотренных материалов.

3. Увеличение концентрации ванадия в сплавах $Ni_{51,0-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1$) приводит к уменьшению температуры начала термоупругого мартенситного превращения (M_s) на 5,7 К/(0,1 ат.%). Увеличение магнитного поля от 0 до 3 Тл расширяет область существования ферромагнитного аустенита, сдвигая температуру M_s в область более низких значений. Чувствительность температуры M_s к магнитному полю в зависимости от концентрации ванадия повышается от 0,65 К/Тл при $x = 0$ до 5,25 К/Тл при $x = 1$. Характер зависимостей температур термоупругого мартенситного превращения от концентрации ванадия и напряженности внешнего магнитного поля качественно описывается феноменологической моделью, разработанной на основе теории фазовых превращений Ландау.

Достоверность полученных результатов, представленных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием высокочистых исходных металлов, аттестацией полученных образцов и подтверждается воспроизводимостью результатов, которые не противоречат данным, известным из научной литературы. В расчетах использованы корректные физические модели и математические методы, которые соответствуют полученным экспериментальным результатам. Полученные результаты были признаны научной общественностью при обсуждениях на специализированных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Соответствие паспорту специальности. Изложенные в диссертации результаты соответствуют пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», пункту 2 «Изучение экстремального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры)» и пункту 6 «Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства изделий, предназначенных для использования в различных областях промышленности и медицины» паспорта специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния.

Личный вклад автора. Все практические и теоретические результаты получены автором самостоятельно либо совместно с сотрудниками ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН. Постановка четвертой задачи сформулирована при консультации с научным руководителем. Все остальные работы, связанные с постановкой задач, разработкой методик, проведением экспериментов, обработкой и анализом данных, написанием научных публикаций выполнены автором самостоятельно или при его основном участии.

Электронномикроскопические исследования и подготовка образцов для них, проведены вместе с Даниловым Денисом Васильевичем в Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия.

Рентгеноструктурные исследования и анализ проведены вместе с Щетинным Игорем Викторовичем в НИТУ МИСИС, г. Москва, Россия.

Термический анализ (ДСК, ТМА, ТГА) выполнен Георгием Александровичем Шандрюком в Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия.

Магнитные исследования выполнены в ЧелГУ, г. Челябинск, Россия и в Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», г. Минск, Беларусь.

Исследованные в работе сплавы, а также их режимы термообработки, были разработаны и выполнены в ИПСМ РАН и ИРЭ им. В.А.Котельников РАН.

Апробация результатов. Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях, научных семинарах: Международном научном семинаре «Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения» (Челябинская обл., 6-й семинар – 2025); Международном научном семинаре «Дни калорики в Дагестане: функциональные материалы и их приложения» (г. Дербент, 4-й семинар – 2023); Международном научном семинаре «Дни калорики в Башкортостане: функциональные материалы и их приложения» (с. Новоабзаково, 5-й семинар – 2024); XXIV Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества «СПФКС–22» (г. Екатеринбург, 2022); Международной научной конференции «Физика конденсированного состояния» ФКС-25 (г. Донецк, 2025); XXIII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества «СПФКС–21» (г. Екатеринбург, 2021); Всероссийской ИНТЕРНЕТ-СЕССИИ секции «Магнетизм» Научного совета РАН по физике конденсированных сред (г. Москва, 2021); Всероссийской Секции «Магнетизм» Научного совета РАН по физике конденсированных сред (г. Москва, 2026).

По материалам диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе: **4** – в журналах индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science и Scopus [1–4], **4** – в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ [5–8]. Кроме того, выпущено **6** [9–14] публикаций в сборниках трудов конференций, далее в списке приводятся.

Публикации в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в Международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science:

1. D. D. Kuznetsov, E. I. Kuznetsova, A. V. Mashirov, A. S. Loshachenko, D. V. Danilov, V. I. Mitsiuk, A. S. Kuznetsov, V. G. Shavrov, V. V. Koledov and P. Ari-Gur Magnetocaloric effect, structure, spinodal decomposition and phase transformations Heusler alloy Ni-Mn-In // *Nanomaterials*. – 2023. – V. 13. – №. 8. – P. 1385. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano13081385>
2. Dmitriy Kuznetsov, Elena Kuznetsova, Alexey Mashirov, Denis Danilov, Georgiy Shandryuk, Irek Musabirov, Igor Shchetinin, Alexey Prokunin, Svetlana von Gratowski and Vladimir Shavrov Influence of the Cooling Rate on Austenite Ordering and Martensite Transformation in a Non-Stoichiometric Alloy Based on Ni-Mn-In // *Journal of Composites Science*. – 2023. – V. 7. – №. 12. – P. 514. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs7120514>
3. V. G. Shavrov, D. A. Karpukhin, D. D. Kuznetsov, E. V. Morozov, V. V. Koledov, Y. S. Koshkidko, A. V. Mashirov, I. I. Musabirov, A. M. Aliev, A. G. Gamzatov, N. Z. Abdulkadirova, S. V. Taskaev Phase Transformations and the Magnetocaloric Effect in Heusler Alloys of the Family $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_x$ // *Physics of Metals and Metallography*. – 2024. – V. 125. – №. 14. – P. 1927-1934. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0031918X24602440>
4. Kuznetsov D., Kuznetsova E., Mashirov A., Kamantsev A., Danilov D., Shandryuk G., Taskaev S., Musabirov I., Gaifullin R., Kolkov M., Koledov V., Ari-Gur P. Structure and Magnetic Properties of Vanadium-Doped Heusler Ni-Mn-In Alloys // *Nanomaterials*. – 2025. – V. 15(19). – P. 1466. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano15191466>

Публикации в журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК:

5. Д. Д. Кузнецов, Е. И. Кузнецова, А. В. Маширов, А. С. Лошаченко, Д. В. Данилов, Г. А. Шандрюк, В. Г. Шавров, В. В. Коледов In situ ТЕМ-исследование фазовых превращений в нестехиометрическом сплаве Гейслера Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63. – №. 11. – С. 1725-1731. DOI: <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.11.51568.10s>
6. Д.Д. Кузнецов, А.В. Маширов, Е.И. Кузнецова, А.В. Прокунин, Д.В. Данилов, И.И. Мусабиров, В.В. Коледов, В.Г. Шавров Структурные домены аустенита нестехиометрических сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In // Журнал радиоэлектроники. – 2024. – №. 5. DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.5.6>
7. D.D. Kuznetsov, E.I. Kuznetsova, D.V. Danilov, I.I. Musabirov, A.V. Prokunin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov High-temperature treatment of functional Heusler alloy Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ thin foils for microsystem devices and electronics // Журнал радиоэлектроники. – 2024. – №. 04. DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.4.9>
8. D.D. Kuznetsov, E.V. Morozov, V.V. Koledov, A.L. Koledov, S.S. Zhdanov, V.M. Povarnitsyn, A.V. Nezhentsev, E.I. Kuznetsova, D.V. Danilov, A.V. Golovchan, O.V. Kovalev, G.A. Shandriuk Thermodynamic model for describing the features of phase transitions in vanadium-doped Ni-Mn-In Heusler alloys // Журнал радиоэлектроники. – 2025. – №. 11. DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2025.11.24>

Публикации в трудах конференций и тезисы докладов:

9. Особенности тонкой структуры сплавов системы Ni-Mn-In после различных термических обработок / Д. Д. Кузнецов, А. В. Маширов, Е. И. Кузнецова [и др.] // Физика конденсированного состояния ФКС-2025: Сборник тезисов II Научной конференции, посвященной 60-летию Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина, Донецк, 08–10 апреля 2025 года. –

- Донецк: Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, 2025. – С. 43. – EDN QUXHUE.
10. Микроструктура и свойства нестехиометрических сплавов гейслера системы Ni-Mn-In(V) / Д. Д. Кузнецов, Е. И. Кузнецова, Д. В. Данилов [и др.] // Дни калорики в Челябинске: функциональные материалы и их приложения: Сборник тезисов Шестого международного научного семинара, Челябинск-Кыштым, 26–30 мая 2025 года. – Челябинск: Челябинский государственный университет, 2025. – С. 63-64. – EDN RHKEJW.
11. Микроструктура и свойства нестехиометрического сплава Гейслера системы Ni-Mn-In / Д. Д. Кузнецов, Е. И. Кузнецова, В. В. Коледов [и др.] // Дни калорики в Башкортостане: функциональные материалы и их приложения: Сборник тезисов Пятого научного семинара, с. Новоабзаково, Башкортостан, 16–20 сентября 2024 года. – Челябинск: Челябинский государственный университет, 2024. – С. 50. – EDN HGTNPT.
12. In-situ ПЭМ-анализ структуры и механизма фазового превращения сплава Ni-Mn-In с памятью формы / Д. Д. Кузнецов, Е. И. Кузнецова, А. В. Маширов [и др.] // Дни калорики в Дагестане: функциональные материалы и их приложения: сборник тезисов, Дербент, 27–31 мая 2023 года. – Челябинск: Челябинский государственный университет, 2023. – С. 63-64. – EDN VJZHBD.
13. ТЕМ и HRTEM исследование фазового расслоения в Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ / Д.Д. Кузнецов, А.В. Маширов, Е.И. Кузнецова [и др.] // XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22) памяти М.И. Куркина: тезисы докладов, Екатеринбург, 24 ноября – 1 декабря 2022 года. – Екатеринбург: Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 2022. – С. 132. – EDN QCFUVR.
14. Исследование фазовых превращений в нестехиометрическом сплаве NiMnIn / Д. Д. Кузнецов, Е. И. Кузнецова, А. В. Маширов [и др.] // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы–семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–21): Тезисы докладов, Екатеринбург, 18–25 марта 2021 года. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2021. – С. 139. – EDN KOLTSB.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Общий объём работы составляет 138 страниц, включая 3 таблицы и 56 рисунков. Список литературы включает 125 наименований.

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения. В первой главе приведён обзор литературных источников. Во второй главе обоснован выбор материалов и описаны методы исследований, используемые в работе. Третья глава посвящена изложению результатов экспериментального исследования диффузионно-контролируемых фазовых превращений в сплавах системы Ni-Mn-In(V). В четвертой главе представлены исследования метамгнитоструктурного термоупругого мартенситного фазового превращения в сплавах системы Ni-Mn-In(V) и *in-situ* исследование влияния размера образца на термически индуцированное мартенситное превращение. В пятой главе представлена термодинамическая модель для описания особенностей фазовых превращений в сплавах Гейслера системы Ni-Mn-In, в том числе легированных ванадием. В заключении сформулированы основные результаты работы.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА НА ОСНОВЕ Ni-Mn-In

1.1 Функциональные сплавы Гейслера

В 1996 году К. Ullakko с соавторами был обнаружен эффект магнитной памяти формы в сплавах Гейслера Ni_2MnGa [7]. Продемонстрирована большая деформация, индуцированная магнитным полем, около 0,2 % в магнитном поле 0,8 Тл, реализуемая за счет мартенситного двойникования, вызванная энергией магнитокристаллической анизотропии в монокристаллических сплавах Гейслера Ni_2MnGa . По сравнению с известными магнитострикционными материалами, такими как Terfenol-D, и обычными термоуправляемыми сплавами с памятью формы, такими как Ni-Ti, деформация, индуцированная магнитным полем, в Ni_2MnGa имеет как более высокое быстродействие, порядка килогерц, так и большую управляемую деформацию. Они считаются потенциально применимыми в области интеллектуальных приводов и датчиков. С этого момента сплавы семейства Гейслера Ni_2MnGa привлекли широкое внимание [8-13]. Примерно 10 лет спустя Y. Sutou и R. Kainuma с соавторами изготовили серию нестехиометрических сплавов Гейслера $\text{Ni}(\text{Co})\text{MnZ}$ путем замены Ga на Z (Z = In, Sn или Sb) [6]. Хотя Ga ($4s^2p^1$) и In ($5s^2p^1$) принадлежат к одной и той же группе периодической таблицы (IIIA) и их положения в таблице Менделеева соседствуют, магнитные свойства и связанное с этим функциональное поведение Ni-Mn-Ga и Ni-Mn-In существенно различаются (см. рисунок 1.1).

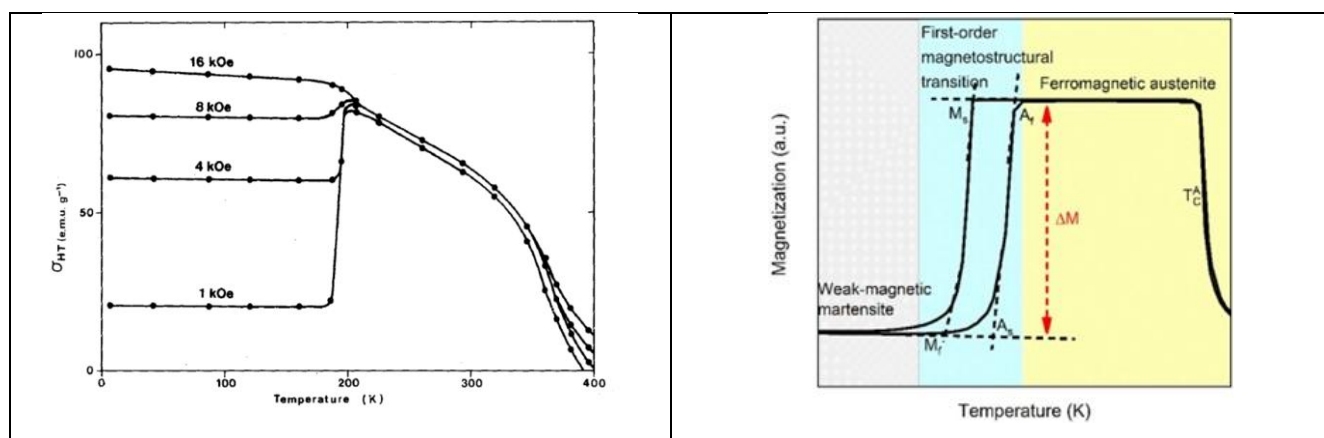


Рисунок 1.1 – Типичная температурная зависимость намагниченности (кривая М-Т) сплавов на основе Ni-Mn-Ga (слева, см. [2]) и Ni-Mn-In (справа, см. [6]).

В частности, намагниченность насыщения мартенсита выше чем у аустенита в Ni₂MnGa, тогда как намагниченность мартенсита в Ni-Mn-In значительно слабее, чем у аустенита, как показано на рисунке 1.1. Другими словами, для сплавов на основе Ni-Mn-In наблюдается значительное снижение магнитных свойств в результате прямого мартенситного превращения, поэтому этот переход также называют магнитоструктурным переходом. В результате, Зеемановская энергия ($E_{Zeeman} = -\mu_0 \int MHdV$) аустенита, т. е. потенциальная энергия намагниченного тела, имеющего намагниченность M и объем V во внешнем магнитном поле H , должна быть значительно ниже, чем у мартенсита. Таким образом, магнитное поле должно стабилизировать сильномагнитную фазу аустенита. Эта особенность сплава Ni-Mn-In обеспечивает дополнительный стимул, помимо тепловых и механических полей, для осуществления обратного мартенситного превращения мартенсит-аустенит при включении магнитного поля. В частности, когда магнитное поле прикладывается к мартенситу сплава Ni-Mn-In, образец имеет тенденцию перейти в аустенитное состояние, т. е. происходит обратное мартенситное превращение, индуцированное магнитным полем, под действием Зеемановской разности энергий $\mu_0 H \Delta M$ этих двух фаз. Если к мартенситу сплава Ni-Mn-In приложить предварительную механическую, т.н. псевдопластическую деформацию перед приложением магнитного поля, то во время обратного мартенситного превращения, индуцированного магнитным полем, образец стремится восстановить свою первоначальную форму, что называется магнитным эффектом памяти формы [14].

В отличие от магнитоиндуцированных деформаций в монокристаллах соединения Ni₂MnGa, у которого магнитодеформация может составлять несколько %, генерируемые механические напряжения невелики (несколько МПа) и ограничены энергией магнитокристаллической анизотропии, генерируемое поликристаллом Ni(Co)MnIn механическое напряжение может

достигать больших значений (~ 100 МПа), поскольку Зеемановская энергия продолжает возрастать [15, 16]. Кроме того, поскольку энтропия аустенита и мартенсита имеют большие различия, при приложении внешнего магнитного поля, изменение магнитной энтропии в адиабатических условиях приводит к значительному понижению температуры (обратный магнитокалорический эффект) при обратном мартенситном превращении во внешнем поле. Также при этом изменяется электрическое сопротивление (эффект магнитосопротивления).

Таким образом, сплавы Гейслера Ni(Co)MnIn обладают превосходными магниточувствительными характеристиками [17-23], включая магнитокалорические эффекты и магнитосопротивление. Кроме того, как и обычные сплавы с памятью формы, в которых мартенситное превращение может быть вызвано термическими и механическими полями, сплавы Ni(Co)MnIn также обладают термо-индуцированной памятью формы, сверхупругостью и эластокалорическим эффектом [24-29]. В течение последних 20 лет проводились непрерывные и углубленные исследования сплавов на основе Ni-Mn-In [30-32]. В литературе сообщалось о многочисленных результатах исследований кристаллической структуры, морфологических и кристаллографических особенностях микроструктуры, мартенситного превращения, многофункционального поведения этой системы.

1.2 Кристаллическая структура

Определение кристаллической структуры является первым шагом к пониманию физических или механических свойств материалов. Поскольку магнитоструктурный переход был обнаружен в сплавах на основе Ni-Mn-In, для характеристики кристаллической структуры соединения использовались многие современные методы определения, такие как дифракция рентгеновских лучей (ДРЛ – XRD) [33-37], синхротронный высокоэнергетический рентгеновский анализ [16, 38], нейтронная дифракция [39], просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ТЭМВР – HRTEM) [40], дифракция электронов выбранной

области (ДВО – SAED) [41-43], кольцевая визуализация в темном поле под большим углом (КВТПБУ – HAADF), полученная с помощью сканирующего просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения со сферической абберацией [44] и др.

1.2.1 Структура аустенита сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In

Сплавы на основе Ni-Mn-In относятся к сплавам типа Гейслера. Аустенитная фаза этого соединения имеет типичную структуру полного сплава Гейслера 2:1:1, то есть высокоупорядоченную кубическую структуру Cu_2MnAl типа $L2_1$ (пространственная группа: $Fm-3m$) [45]. На рисунке 1.2 показаны структурные модели и типичные рентгенограммы соответственно. Видно, что структура $L2_1$ состоит из четырех взаимопроникающих ГЦК-подрешеток: In: 4a (0 0 0), Mn: 4b (0,5 0,5 0,5) и Ni: 8c (0,25 0,25 0,25). Теоретически под углом 2θ в диапазоне от 20° до 90° имеются три основных отражения (отмечены черными индексами), т. е. (022), (004) и (224), и семь сателлитных отражений (отмечены синим и зеленым цветом) из-за упорядоченной упаковки атомов Ni, Mn и In, т. е. (111), (002), (113), (222), (133), (024) и (115), как показано на рисунке 1.2B1.

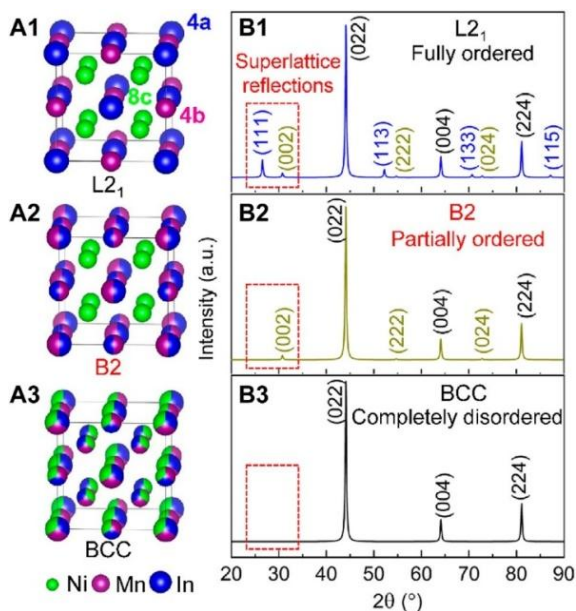


Рисунок 1.2 – Иллюстрация кристаллических структур $L2_1$ (A1), B2 (A2) и ОЦК (A3) сплава системы Ni-Mn-In и соответствующие им рентгенограммы в $\text{Cu K}\alpha$ -излучения (B1–B3). Чтобы сохранить согласованность со структурой $L2_1$ (A1), для структур B2 (A2) и BCC (A3) проиллюстрированы сверхструктурные модели, содержащие 8 элементарных ячеек. Основные

рефлексы в (B1–B3) отмечены черными индексами, а сверхрешеточные рефлексы, генерируемые за счет порядка упаковки атомов Ni, Mn и In типа B2 и L2₁, выделены зеленым и синим цветом соответственно [46].

Как известно, степень упорядоченности кристаллической структуры существенно влияет как на механические, так и на функциональные свойства сплавов Гейслера [47-49]. Для сплавов на основе Ni-Mn степень порядка аустенита чувствительна к процессу изготовления и химическому составу [4]. Когда сплав закаливается от высокой температуры с высокой скоростью охлаждения (например, методом спиннингования из расплава), аустенит сплава Ni-Mn-In может иметь структуру типа B2, как показано на рисунке 1.2A2. Разница между структурами L2₁ и B2 состоит в том, что в первой атомы In и Mn упорядоченно расположены в позициях 4a и 4b, а во второй эти два элемента занимают позиции 4a и 4b случайным образом. За счет уменьшения степени упорядоченности, как показано на рисунке 1.2B2, количество сателлитных отражений уменьшается с 7 (структура L2₁) до 3 (структура B2), т. е. до (002), (222) и (024). При дальнейшем уменьшении степени упорядоченности структура B2 может перейти в объёмно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру. В этом случае, как показано на рисунке 1.2A3, все атомы Ni, Mn и In случайным образом занимают позиции 4a, 4b и 8c. В рентгеновском спектре полностью случайное заселение атомов Ni, Mn и In приводит к исчезновению всех сателлитных дифракционных пиков (рисунок 1.2B3). Как правило, степень упорядоченности аустенита сплавов на основе Ni-Mn-In можно оценить, исследуя количество сателлитных отражений при угле 2 θ в диапазоне от 25° до 35° (Cu K α -излучение), как показано в красных пунктирных прямоугольниках на рисунках 1.2A1–A3. Два (рисунок 1.2A1), одно (рисунок 1.2A2) или ноль (рисунок 1.2A3) отражений позволяют предположить, что аустенит имеет структуру L2₁, B2 или ОЦК (A2).

Расчеты из первых принципов показали, что обменная энергия для In (4a) и Mn (4b) составляет около 70 мэВ/атом, что меньше, чем у Ni (8c) и Mn (4b) (около 85 мэВ/атом) [50]. Этот означает, что вероятность возникновения беспорядка 4a-4b должна быть больше, чем вероятность возникновения беспорядка 4a(4b)-8c, что

объясняет экспериментальные результаты, указывающие на то, что структура B2 наблюдается легче, чем структура ВСС. Более того, из рисунков 1.2A1–A3 видно, что, хотя структуру $L2_1$ обычно классифицируют как гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, с точки зрения кристаллографической симметрии [51, 52], характер упаковки атомов сплавов на основе Ni-Mn-In в большей степени соответствует характеристикам ОЦК структуры (с разной степенью упорядоченности), а не ГЦК. Таким образом, типичные структурные характеристические параметры сплава на основе Ni-Mn-In, такие как плотноупакованные кристаллические плоскости, направления плотной упаковки кристалла, плотность упаковки, координационное число, такие же, как и у ОЦК-структуры.

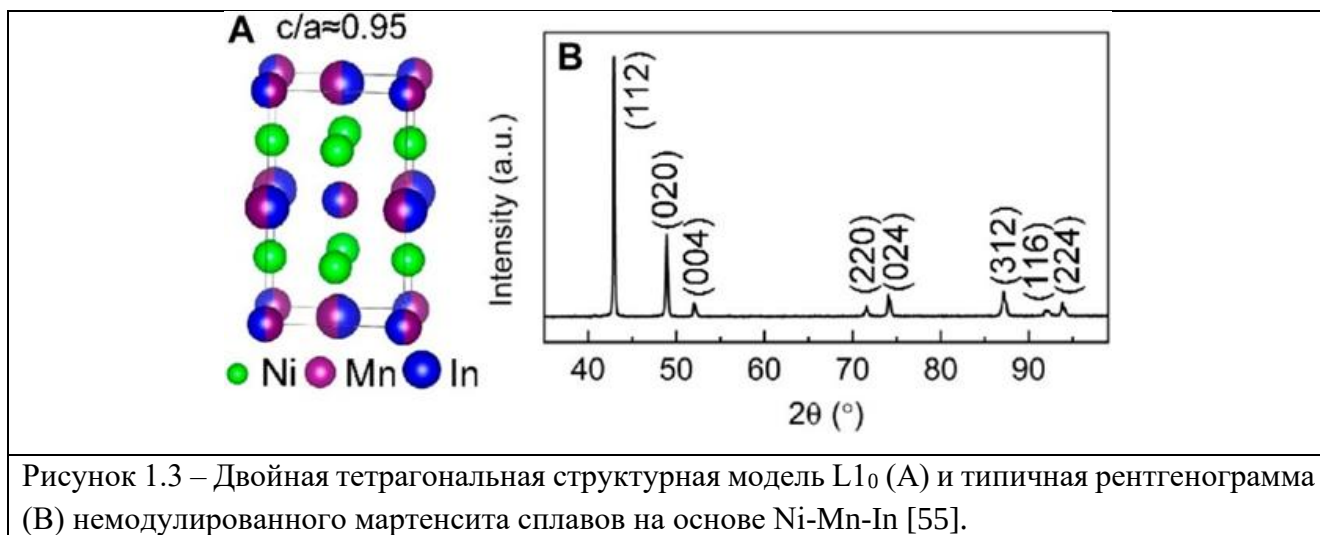
В отличие от стехиометрического сплава Ni_2MnGa , который претерпевает структурный переход сдвигового типа примерно при 210K [1, 2], стехиометрический Ni_2MnIn термодинамически стабилен даже при падении температуры до 0 K [3, 4]. Таким образом, исследования сплавов на основе Ni-Mn-In сосредоточены, преимущественно, на нестехиометрических составах, особенно на обогащенных Mn системах $Ni_2Mn(In, Mn)$. Уточнение Ритвельдом данных нейтронографии высокого разрешения [39] показало, что дополнительный Mn предпочитает напрямую замещать In в позиции 4a. Для сплавов на основе Ni-Mn-In магнитозависимое поведение обусловлено индуцированным магнитным полем обратным мартенситным превращением вследствие значительного изменения намагниченности между аустенитом (ферромагнетизм) и мартенситом (парамагнетизм или антиферромагнетизм). Многочисленные исследования показали, что антиферромагнетизм возникает в результате взаимодействия Mn(4a)-Mn(4b) [53, 54], которое легко реализуется в обогащенном Mn $Ni_2Mn(In, Mn)$ системе, поскольку дополнительный Mn имеет тенденцию занимать позиции 4a, тогда как нормальный Mn располагается в позициях 4b (рисунок 1.2A2). Это может быть причиной высокой чувствительности к магнитному полю сплавов на основе NiMnIn и, в основном, проявляется в системах, обогащенных Mn. С помощью

расчетов из первых принципов обнаружено, что в позиции 4b лишние атомы Mn предпочитают дистанцироваться друг от друга [39].

1.2.2 Структура мартенсита сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In

Исследования показали, что для мартенсита сплавов на основе Ni-Mn-In существуют два типа кристаллических структур: немодулированный (НМ) мартенсит и модулированный мартенсит [4]. Рентгеноструктурные исследования показали, что для тройных обогащенных Mn сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($0 \leq x \leq 25$) структура НМ-мартенсита существует в сплавах с относительно низким содержанием In ($x \leq 10$) [5]. При $10 < x \leq 16$ мартенсит имеет модулированную структуру. Когда содержание In продолжает увеличиваться, при $x > 16$, мартенситное превращение останавливается [6].

Сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ с относительно низким содержанием In можно рассматривать как сплавы NiMn, легированные In. Действительно, кристаллическая структура мартенсита сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($x \leq 10$) такая же, как и у стехиометрического NiMn [5], т.е. тетрагонально искаженная структура B2. Тем не менее, чтобы сохранить согласованность со структурой $L2_1$ аустенита, в качестве эквивалентной структурной модели искаженной структуры B2, в литературе широко использовалась двойная тетрагональная ячейка $L1_0$, предложенная J. Pons и его коллегами [55] для описания немодулированной структуры мартенсита, как показано на рисунке 1.3А. Пространственная группа двойной тетрагональной структуры $L1_0$ – $I4/mmm$ (номер группы: 139). Дробные координаты атомов различных составляющих элементов в сплавах Ni-Mn-In следующие: Ni: 4d (0, 0,5, 0,25); Mn и В: 2a (0, 0, 0) и 2b (0, 0, 0,5). Типичная рентгенограмма немодулированного мартенсита представлена на рисунке 1.3В. На рисунке 1.3 отражения индексируются на основе двойной структурной модели $L1_0$, а не искаженной модели B2.



С увеличением содержания In в сплавах $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ кристаллическая структура мартенсита перестает соответствовать структуре NiMn (немодулированная двойная тетрагональная структура $L1_0$) и демонстрирует длиннопериодическую слоистую модулированную структуру. Для сплавов на основе Ni-Mn-In превосходные магниточувствительные характеристики, в основном, наблюдаются в системах сплавов с модулированной структурой мартенсита. Таким образом, точное определение кристаллической структуры модулированного мартенсита имеет большое значение для понимания и оптимизации магнито-зависимого поведения. Методами нейтронографии и синхротронной рентгеновской дифракции высоких энергий и анализа с использованием (3+1)-мерной теории суперпространства в сочетании с методом полнопрофильной подгонки Ритвельда была определена кристаллическая структура модулированного мартенсита сплавов Ni-Mn-In. со сплавом $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$ в качестве модельного материала [39], как показано на рисунке 1.4А.

Основная идея теории суперпространства состоит в том, что, увеличивая размерность пространства, как показано на рисунке 1.4В, аperiodическую структуру можно математически преобразовать в периодическую [56]. Затем элементарная ячейка может быть определена в пространстве более высокой размерности и, таким образом, может быть определена путем подбора данных

дифракции. Процесс определения, описанный в обзоре [39], заключается в следующем:

1) Построить среднюю модель кристаллической структуры модулированного мартенсита (без учета модуляции положения атомов). На основе кристаллической структуры аустенита в сочетании с характеристиками расщепления нейтронографических пиков при мартенситном превращении были определены пространственная группа, постоянные решетки и информация о занятости атомов средней кристаллической структуры модулированного мартенсита.

2) Оценить волновой вектор модуляции q , представляющий периодичность модуляции, используя положение пика спутниковых отражений, вызванных периодической модуляцией положения атома.

3) Уточнить всю структурную информацию, включая коэффициенты функции модуляции положения атома, параметры решетки и т. д., с помощью картины синхротронной рентгеновской дифракции высоких энергий методом Ритвельда в рамках (3+1)-мерной теории суперпространства.

4) Проанализировать рациональность полученной информации о кристаллической структуре.

5) Построить трехмерную модель надстройки. Была создана трехмерная модель периодической сверхструктуры, которая приблизительно представляет определенную модулированную структуру, поскольку для многих теоретических и экспериментальных исследований требуется информация о кристаллической структуре в трехмерном пространстве.

Уточнение показало, что модулированный мартенсит имеет моноклинную модулированную кристаллическую структуру 6M, параметры решетки кристаллической структуры $a = 4,3919(4) \text{ \AA}$, $b = 5,6202(1) \text{ \AA}$, $c = 4,3315(7) \text{ \AA}$, $\beta = 93,044(1)^\circ$, волновой вектор модуляции $q = 0,34(7)c^*$ [39]. Поскольку коэффициент модуляции волнового вектора q иррационален, структура должна быть несоизмерима. Волновой вектор модуляции можно описать как $q = 1/3(1+\delta)c^*$, где δ (0,0312) представляет собой несоизмеримость. Поскольку δ очень мало, определенная несоизмеримая модулированная структура 6M может быть

приблизительно описана с использованием сверхструктурной модели, содержащей три средние ячейки кристаллической структуры вдоль оси c , как показано на рисунке 1.4С.

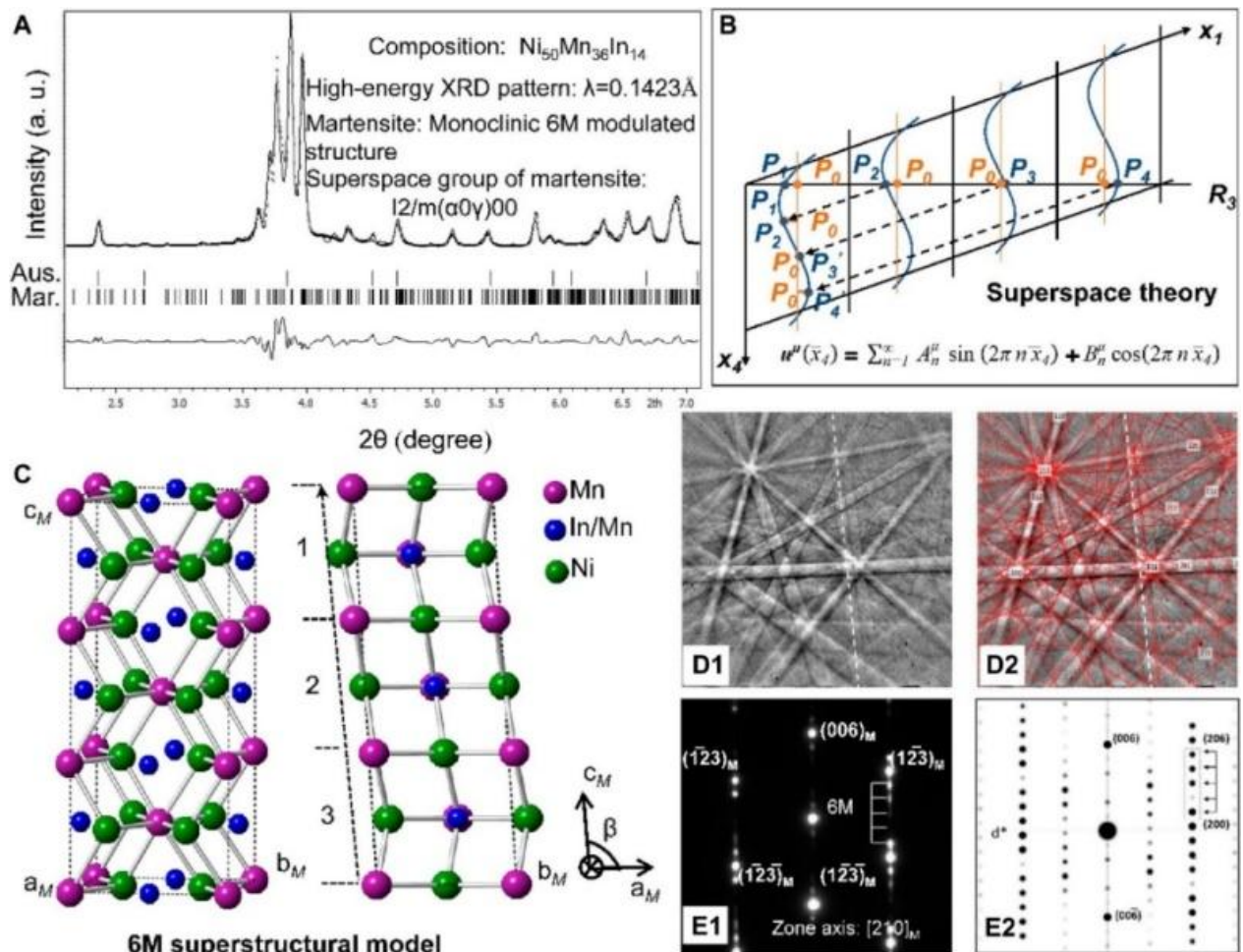


Рисунок 1.4 – (А) Полнопрофильное уточнение Ритвельдом высокоэнергетической синхротронной рентгенограммы сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ с использованием $(3 + 1)$ -мерной теории [39]. (В) Основная идея теории суперпространства, то есть математическое преобразование аperiодической структуры в периодическое представление путем увеличения размерности пространства ($\times 4$). (С) Создана трехмерная модель сверхструктуры 6М с тремя последовательными ячейками усреднения вдоль оси c . Измеренные (D1, E1) и смоделированные (D2, E2) картины дифракции электронов выбранной области с помощью SEM/EBSD Kikuchi и ТЕМ [39].

Пространственная группа установленной сверхструктурной модели равна $P2/m$, постоянные решетки $a = 4,3919(4) \text{ \AA}$, $b = 5,6202(1) \text{ \AA}$, $c = 12,9947(1) \text{ \AA}$ и $\beta = 93,044(1)^\circ$. Из рисунка 1.4С видно, что характер перетасовки атомных слоев такой же, как и в последовательности $(2\bar{1})_2$ Жданова. Чтобы проверить точность

установленной модели сверхструктуры, картина EBSD Кикучи и картина дифракции электронов выбранной области (ДЭВО – SAED) TEM были получены и смоделированы с использованием определенных данных о кристаллической структуре, как показано на рисунках 1.4D, E. Видно, что как основные, так и сателлитные отражения точно воспроизводятся установленной сверхструктурной моделью.

Тип модулированного мартенсита в сплаве на основе NiMn очень чувствителен к внешним напряжениям и состоянию образца. Методами TEM SAED в сплавах на основе Ni-Mn-In наблюдались модулированные структуры 5M, 7M и 8M [41, 33, 16, 57, 38, 37]. Тем не менее, для образца в виде порошка без напряжений, исследованного методами нейтронной и рентгеновской дифракции, пока в сплавах на основе Ni(Co)MnIn обнаружен только модулированный мартенсит 6M. Связь между модулированным мартенситом и функциональными свойствами сплава на основе Ni-Mn-In пока не ясна. Отличные магниточувствительные характеристики сплавов на основе Ni-Mn-In часто наблюдаются только в сплавах с модулированной мартенситной структурой. Однако количественная связь между модулированной структурой и свойствами еще не установлена.

На основе установленной модели сверхструктуры (рисунок 1.4C) с использованием метода SEM/EBSD в сочетании с методом ориентационного анализа были подробно охарактеризованы морфологические и кристаллографические характеристики модулированной мартенситной микроструктуры 6M сплавов Ni-Mn-In [39, 40, 51, 58]. Эксперименты показали, что модулированный мартенсит 6M имеет пластинчатую форму и самоорганизуется в колонии, как показано на рисунке 1.5A1. В пределах одного исходного аустенитного зерна может быть создано максимум 6 колоний вариантов, независимых от ориентации (рисунок 1.5A2), и всего 24 варианта, независимых от ориентации. В каждой мартенситной колонии, как показано на рисунке 1.5B, существует четыре варианта ориентации, то есть A, B, C и D.

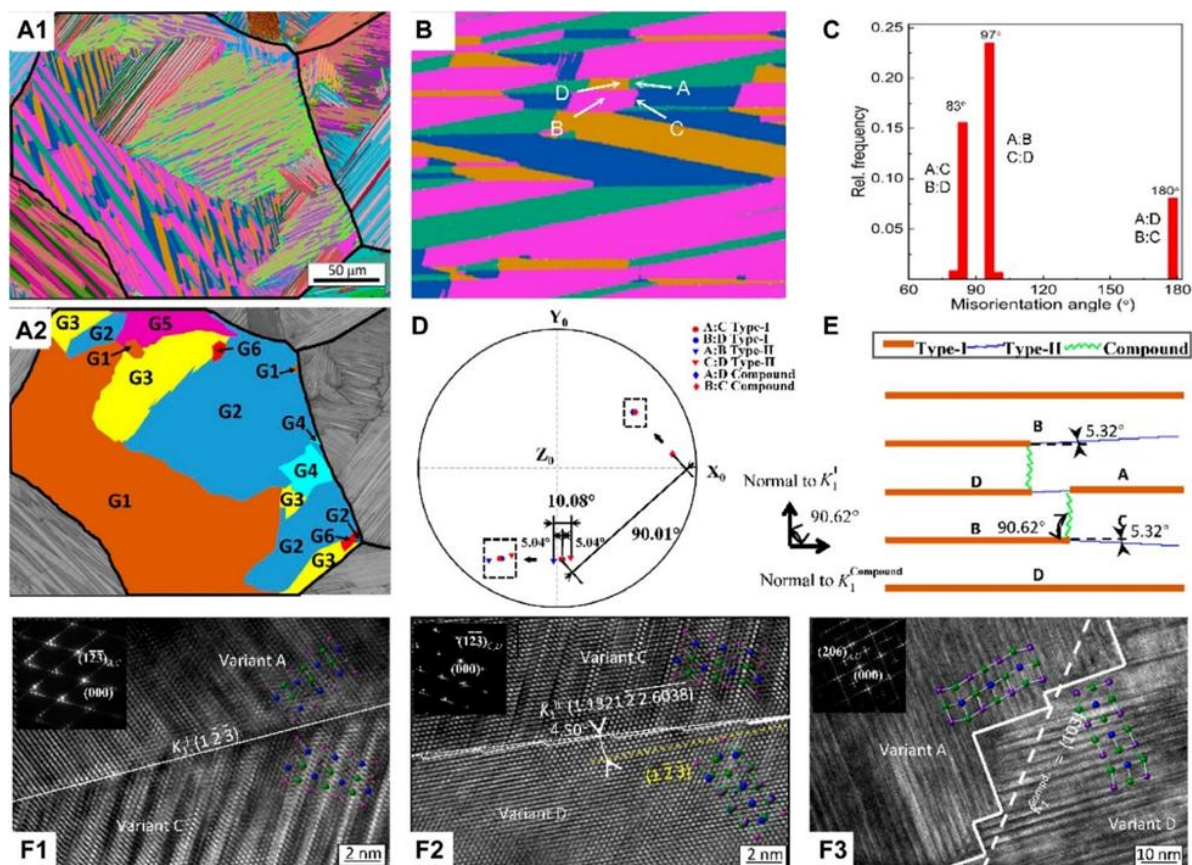


Рисунок 1.5 – Карты кристаллографической ориентации (A1) и распределения групп вариантов (A2) модулированного мартенсита 6М сплавов на основе NiMnIn при комнатной температуре, измеренные с помощью SEM/EBSD. Жирная черная линия представляет исходное аустенитное зерно. (B) Вариантная организация внутри группы вариантов мартенсита. (C) Минимальные углы разориентации различных пар вариантов. (D) Стереорафические проекции плоскости двойников K_1 разных пар вариантов. (E) 2D иллюстрация вариантной организации. ПЭМ-изображения высокого разрешения двойных интерфейсов типа I (F1), типа II (F2) и соединения (F3) [51].

Граница двойника является ключевым параметром материала, который существенно влияет как на физические, так и на механические свойства материалов. Для модулированного мартенсита 6М сплавов Ni-Mn-In [59] установлено, что индексы интерфейса между различными двойниками внутри мартенситной колонии совпадают с их плоскостью двойникования K_1 в мезомасштабе [51]. Внутри одной мартенситной колонии, как показано на рисунке 1.5D, существует только один вид границ типа I (обозначен сплошным кружком) и составных двойников (обозначен сплошным ромбом). Другими словами, две границы между вариантами A:C и B:D, связанными с двойниками I типа (или вариантами A:D и B:C, связанными со сложными двойниками), параллельны друг

другу. Кроме того, граница между вариантами, связанными с двойниками типа I, почти перпендикулярна границе раздела между вариантами, связанными с составными двойниками. Напротив, две границы между вариантами, связанными с двойниками типа II (обозначены перевернутым треугольником), то есть границы между A:B и C:D, разделены. На рисунке 1.5D видно, что два вида границ двойников типа II расположены по обе стороны от границ двойников типа I под углом около 5° . Характер ориентации различных границ раздела внутри одной мартенситной колонии показан на рисунке 1.5E.

Исследования с помощью ПЭМ с высоким разрешением показали, что на атомном уровне граница раздела двойников I типа - прямая, тогда как граница двойников типа II - «ступенчатая» [51]. Эта разница приводит к гораздо меньшему напряжению раздвойникового двойников типа II по сравнению с напряжением раздвойникового двойника типа I, хотя величины сдвига этих двух двойников совершенно одинаковы. Что касается составного двойника, хотя его плоскость двойникового рациональна, т. е. $\{103\}M$, он также имеет «ступенчатую» границу раздела на атомном уровне. По сравнению с двойником типа II шаг составного двойника значительно больше и имеет неравномерное распределение. Нерегулярно-ступенчатая структура границы двойника и малый сдвиг составного двойника определяют его высокую подвижность [51].

1.3 Эффект магнитной памяти формы

Сплавы на основе Ni-Mn-In могут проявлять эффект памяти формы за счет индуцированного магнитным полем обратного мартенситного превращения из слабомагнитного мартенсита в ферромагнитный аустенит, который называется эффектом магнитной памяти формы (ЭМППФ). Механизм ЭМППФ сплавов на основе Ni-Mn-In проиллюстрирован на рисунке 1.6. Когда предварительно деформированный мартенсит сплава Ni-Mn-In подвергается воздействию магнитного поля, при условии, что движущая сила обратного мартенситного превращения (разность Зеемановских энергий $\mu_0 H \Delta M$) превышает энергетический барьер структурного перехода, новая фаза аустенита зарождается и растет, что

приводит к восстановлению формы [60]. По сравнению с традиционным термоиндуцированным эффектом памяти формы (ЭПФ), который ограничен низкой скоростью теплопроводности, МЭП сплавов на основе Ni-Mn-In демонстрирует преимущества быстрого отклика, простоту управления и высокую стабильность. Более того, в отличие от магнитной памяти формы в монокристаллах Ni-Mn-Ga за счет перестройки двойников низкотемпературной мартенситной фазы, в котором работа магнитного выхода (магнитонапряжение) ограничена энергией магнитокристаллической анизотропии [15, 60], намагниченность сплавов на основе Ni-Mn-In непрерывно увеличивается вплоть до насыщения [16, 61].

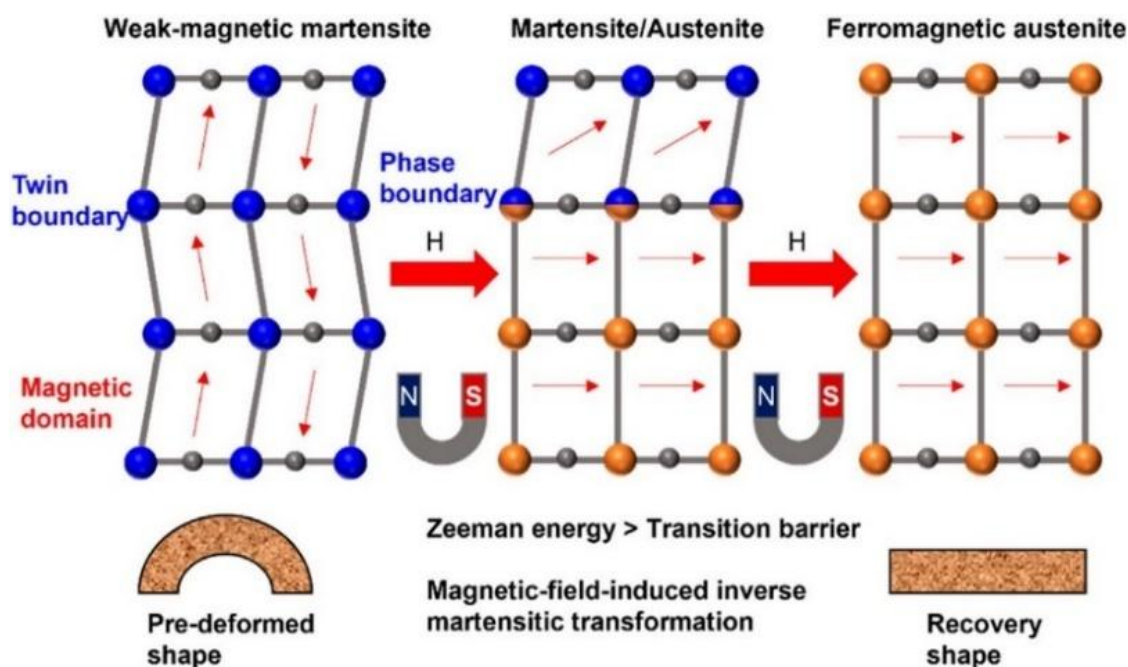


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема эффекта магнитной памяти (ЭМПФ) в результате перехода от слабомагнитного мартенсита до сильномагнитного аустенита при постоянной температуре [46].

В 2006 г. впервые R. Kainuma с соавторами сообщили об ЭМПФ в монокристаллическом образце $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$, легированном кобальтом [14]. Они обнаружили, что предварительная псевдопластическая деформация в мартенситном состоянии сплава в 3% практически полностью может быть восстановлена путем обратного мартенситного превращения, индуцированного магнитным полем, как показано на рисунке 1.7.

На основе соотношения Клаузиуса-Клапейрона достижимое магнито-индуцируемое механическое напряжение, возникающее при превращении, оценивалось примерно в 100 МПа в магнитном поле 7 Тл [14]. Это, примерно в 50 раз больше, чем у Ni-Mn-Ga (2 МПа) [62]. Позднее, под действием импульсного магнитного поля 70 кЭ была получена восстанавливаемая деформация 3% в монокристаллическом образце $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ при комнатной температуре [63]. С тех пор ЭМПФ сплавов на основе Ni-Mn-In привлекает все больше внимания.

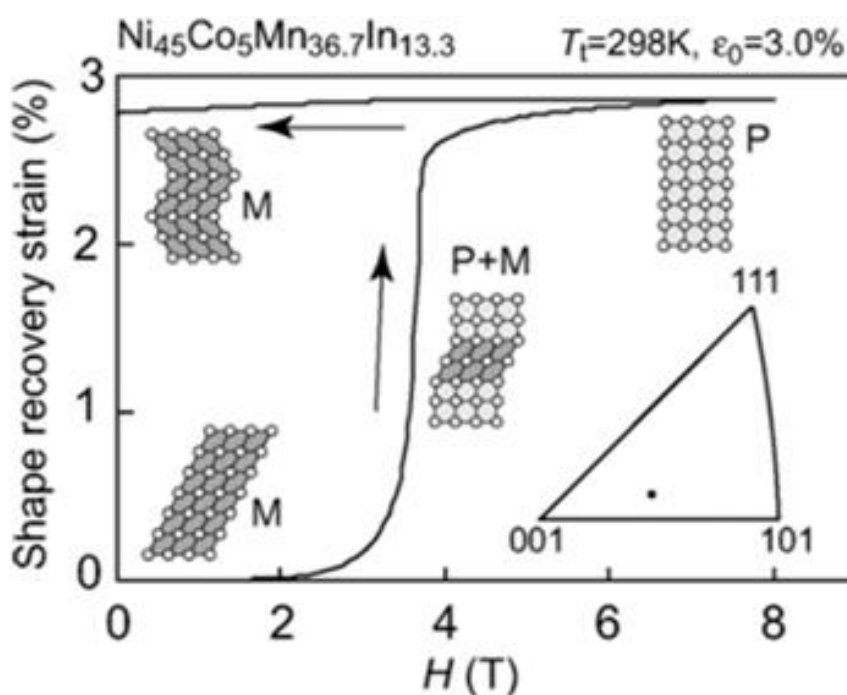


Рисунок 1.7 – Эффект магнитной памяти формы в монокристаллическом сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$, измеренный при комнатной температуре [30].

Для ЭМПФ, с точки зрения практического применения, желательна большая деформация, индуцированная магнитным полем минимальной напряженности [64, 65]. Для сплавов на основе Ni-Mn-In из-за высокого энергетического барьера величина ЭМПФ тесно связана с преобразованным объемом под действием внешнего магнитного поля, на который большое влияние оказывает чувствительность температуры превращения к магнитному полю, т. е. $\Delta T/\Delta H$. Обычно в данном магнитном поле большое $\Delta T/\Delta H$ имеет тенденцию увеличивать преобразованный объем и, следовательно, величину ЭМПФ. Кроме того, большое

значение $\Delta T/\Delta H$ может расширить диапазон рабочих температур ЭМПФ. На основе соотношения Клаузиуса-Клапейрона можно сделать оценку (1):

$$\frac{\Delta T}{\Delta H} = \frac{\Delta M}{\Delta S}, \quad (1)$$

где ΔM и ΔS – представляют разность намагниченности и изменение энтропии в ходе мартенситного превращения соответственно, ясно, что большое значение ΔM благоприятствует обеспечению высокой чувствительности к магнитному полю. температуры превращения ($\Delta T/\Delta H$).

На сегодняшний день для сплавов на основе Ni-Mn-In наиболее успешной стратегией увеличения ΔM является частичная замена Ni на Co. ЭМПФ сплавов NiCoMnIn, легированных Co, интенсивно изучается [66, 61, 67]. Помимо сплава NiCoMnIn, легированного Co, ЭМПФ нелегированного [68], легированного Cr [69], легированного Sb [70] и легированного Ga [71], также были исследованы в поликристаллических образцах на основе Ni-Mn-In. В 2007 году Т. Krenke и его коллеги получили ЭМПФ 0,12% в магнитном поле 5 Тл в тройном поликристаллическом сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ [68]. Позже S.Y. Yu и др. обнаружили, что деформация превращения быстро возрастает при легировании сурьмой [70]. В недеформированном сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_8\text{Sb}_6$ в магнитном поле 10 Тл получено значение ЭМПФ - 1,7% [70]. К сожалению, критическое магнитное поле в этом сплаве достигает ~ 6 Тл, и восстановление формы после снятия магнитного поля практически не происходит. Кроме того, с помощью метода направленной кристаллизации S.Y. Yu и др. получили ЭМПФ 0,28 % вдоль (и 0,49 % перпендикулярно) направлению затвердевания в поликристаллическом сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{In}_{13}\text{Ga}_4$ [71].

Что касается сплавов на основе Ni-Mn-In, как монокристаллические, так и поликристаллические образцы имеют превосходный ЭМПФ, что делает это соединение потенциальным кандидатом для интеллектуальных датчиков и исполнительных механизмов. Однако, коммерческому применению, все еще препятствуют некоторые проблемы, которые необходимо решить.

1.4 Магнитокалорический эффект

Магнитокалорический эффект (МКЭ) заключается в изменении температуры ΔT материала под воздействием внешнего магнитного поля в адиабатических условиях или к изменению его энтропии в изотермических условиях [72, 26]. В настоящее время метод магнитокалорического охлаждения успешно применяется в области охлаждения при низких и экстремально низких температурах, таких как измерение физических свойств, сверхпроводящая среда и криогенная физика. Также успешно демонстрируется потенциал выхода на рынок обычного охлаждения в промышленности и в быту, при комнатной температуре. Представлены твердотельные магнетокалорические кондиционеры и холодильники [73, 74].

Обычно МКЭ характеризуется изотермическим изменением магнитной энтропии ΔS_M или адиабатическим изменением температуры ΔT_{ad} . Механизм МКЭ в обычных материалах проиллюстрирован на рисунке 1.8. Когда магнитный материал подвергается воздействию магнитного поля, магнитный момент имеет тенденцию увеличиваться и быть параллельным направлению приложенного магнитного поля, что приводит к уменьшению магнитной энтропии и, следовательно, – повышению температуры. Путем теплообмена тепло материала в результате МКЭ выделяется в окружающую среду. Когда магнитное поле удаляется, магнитные моменты магнитных атомов имеют тенденцию снова разупорядочиваться из-за тепловой вибрации, что приводит к увеличению магнитной энтропии и снижению температуры.

В 1933 году, используя термомагнитный цикл, показанный на рисунке 1.8, W. F. Giauque и D. P. Macdougall успешно реализовали сверхнизкую температуру 0,25 K, используя парамагнитную соль $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ в качестве магнитокалорического рабочего тела [75]. Впоследствии было обнаружено множество превосходных низкотемпературных магнитных хладагентов, таких как $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [75], GGG ($Gd_3Ga_5O_{12}$) [76] и RAI_2 ($R = Er, Ho, Dy, Dy_{0.5}Ho_{0.5}, Dy_xEr_{1-x}, Gd$ и Pd) [77]. После полувековой разработки низкотемпературных

магнитных хладагентов, в 1976 г. G. V. Brown наблюдал в Gd эффект МКЭ при комнатной температуре [78]. В это время как низкотемпературный, так и комнатный эффекты МКЭ реализовывались вблизи температуры магнитного перехода Кюри второго рода.

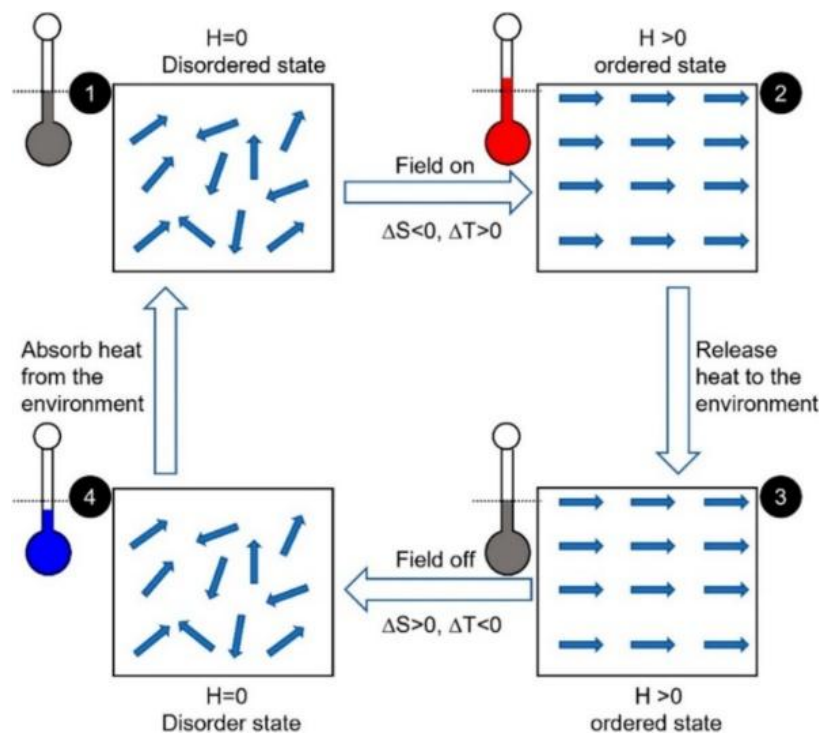


Рисунок 1.8 – Принципиальная схема магнитокалорического эффекта для традиционных материалов [46].

В 1997 году V. K. Pecharsky и K. A. Gschneidner с соавторами сообщили о МКЭ в материале $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, связанном с фазовым переходом первого рода, работающем при комнатной температуре [79]. В этом материале была получена гигантская ΔS_M около $18 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$ в магнитном поле 5 Тл при 280 К, что примерно в два раза больше, чем у Gd. Дальнейшие исследования показали, что такое большое значение ΔS_M обусловлено индуцированным магнитным полем превращением парамагнитной моноклинной фазы в ферромагнитную орторомбическую фазу. С тех пор, большое внимание, привлекли магнитокалорические материалы, связанные с фазовым переходом первого рода.

Для сплавов на основе Ni-Mn-In, как уже говорилось выше, мартенситное превращение сопровождается значительными изменениями намагниченности, что аналогично случаю $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [79]. Таким образом, с момента открытия сплавов Ni-

Mn-In магнитокалорический эффект этого соединения привлекает все большее внимание. R. Kainuma обнаружил, что монокристалл $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ демонстрирует большую ΔS_M , равную $28,4 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при 292 К в магнитном поле 7 Тл [14]. Это значение ΔS_M сравнимо с наилучшими твердотельными хладагентами с МКЭ на основе редкоземельных элементов при комнатной температуре, таким как $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, MnAsSb и $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Кроме того, поскольку критическую температуру мартенситного превращения первого рода можно легко регулировать путем изменения состава, сплав Гейслера на основе Ni-Mn-In имеет регулируемую рабочую температуру охлаждения, а также относительно низкую стоимость по сравнению с редкоземельными сплавами, связанными с переходом Кюри второго рода, материалы МКЭ на основе таких элементов и составов как Gd, RAl_2 (R = Er, Ho, Dy, $\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5}$, $\text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}$, Gd и Pd), RE-TM (RE = Nd, Ho, Er и Tm; TM = Zn и Ga) и RETMX (RE = Tb, Dy, Ho и Er; TM = Fe, Co и Pt; X = Al, Mg и C [80, 81, 82]. Более того, в отличие от обычных хладагентов с МКЭ, в которых температура повышается при приложении магнитного поля, температура сплавов на основе Ni-Mn-In снижается при приложении магнитного поля в области метамгнитоструктурного перехода. То есть имеет место обратный магнитокалорический эффект.

Для сплавов на основе Ni-Mn-In при приложении магнитного поля теплота, поглощаемая при структурном переходе от низкоэнтропийной мартенситной фазы к высокоэнтропийной аустенитной фазе, больше, чем тепло, выделяющееся при выравнивании магнитных моментов в процессе обратного мартенситного превращения. Следовательно, в процессе обратного мартенситного превращения, индуцированного магнитным полем, температура образца снижается. Очевидно, что МКЭ в сплавах на основе Ni-Mn-In отличается от упомянутого выше обычного, прямого магнитокалорического эффекта, который поэтому и получил название обратного магнитокалорического эффекта [83, 84].

1.5 Эластокалорический эффект

Эластокалорический эффект (ЭКЭ) состоит в изменении температуры или энтропии материала при приложении внешнего напряжения [85]. По сравнению с МЭК и электрокалорическим эффектом, эластокалорический эффект отличается высокой эффективностью работы, экологичностью и низкой стоимостью оборудования. Таким образом, технология эластокалорического охлаждения считается многообещающей альтернативой замене традиционной технологии сжатия пара для охлаждения при комнатной температуре [86], например, для кондиционеров и холодильников. Кроме того, благодаря удобству механической загрузки эластокалорический эффект также имеет многообещающее потенциальное применение в области микро- или наноохлаждения, например, в микроэлектронных чипах.

В настоящее время обнаружены эластокалорические материалы в таких классах как натуральный каучук, интерметаллические сплавы с памятью формы, ионные или молекулярные соединения и соединения на основе редкоземельных элементов. Среди них сплавы с памятью формы обладают замечательной охлаждающей способностью с адиабатическим изменением температуры 3–30 К [24-29]. Это значительно больше, чем у ионных или молекулярных соединений и редкоземельных соединений, например, 0,42 К для $\text{Ce}_{0,85}(\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05})_{0,15}\text{Sb}$ и 0,4 К для HoAs [87, 88, 89]. Более того, составные элементы сплава с памятью формы относительно распространены и дешевы по сравнению с соединениями на основе редкоземельных элементов. Среди многочисленных сплавов с памятью формы сплавы с магнитной памятью формы на основе Ni-Mn-In представляют собой особую категорию из-за относительно низкого критического напряжения активации (100–300 МПа) [25, 90, 82].

Для материалов сплавов с памятью формы большой эластокалорический эффект обусловлен процессом мартенситного превращения, вызванного напряжением. По сути, эластокалорический эффект есть эффект, обратный ЭПФ. Во время цикла загрузки-разгрузки высвобождение и поглощение скрытого тепла

используются для достижения охлаждения, как показано на рисунке 1.9. Когда к аустениту прикладывается одноосное напряжение, при условии, что приложенное напряжение превышает критическое напряжение, вызывающее мартенситное образование. При преобразовании σ_M^S сплав переходит из высокотемпературной аустенитной фазы в низкотемпературную мартенситную фазу (этап ② на рисунке 1.9A). Во время этого процесса будет высвобождаться скрытая теплота фазового перехода, что приведет к повышению температуры хладагента (стадия ② на рисунке 1.9B). При снятии нагрузки образец испытывает процесс обратного мартенситного превращения и возвращается в аустенитное состояние (стадия ⑥ на рисунке 1.9A). При этом хладагент поглощает тепло из окружающей среды, что приводит к снижению температуры образца (этап ⑥ на рисунке 1.9B).

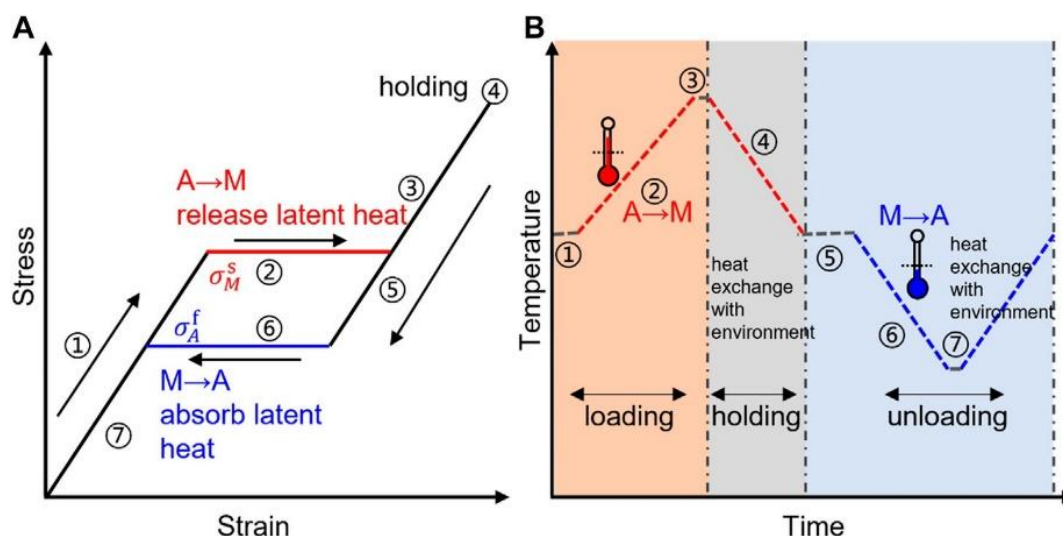


Рисунок 1.9 – Схематическая диаграмма (A) кривой растяжения и (B) соответствующего изменения температуры для ЭКЭ сплавов с памятью формы. Изменения температуры от ① до ⑦ в (B) точно соответствуют стадиям от ① до ⑦ на кривой напряжения-деформации (A) [46].

Как и МКЭ, ЭКЭ характеризуется изотермическим изменением энтропии ΔS_{iso} и адиабатическим изменением температуры ΔT_{ad} . Для сплавов Ni-Mn-In ЭКЭ впервые описан в работе [25]. В текстурированном поликристаллическом образце $Ni_{45.7}Mn_{36.6}In_{13.3}Co_{5.1}$ наблюдалась обратимая ΔT_{ad} 3,5 К при одноосном напряжении 100 МПа при комнатной температуре. Позже Y. J. Huang и др. реализовали ΔT_{ad} , равный –4 К, в тройном сплаве направленного затвердевания $Ni_{48}Mn_{35}In_{17}$ [91]. Среди различных известных хладагентов ЭКЭ необходимое

критическое напряжение для мартенситного превращения σ_M^S относительно невелико (~ 100 МПа) в сплавах на основе Ni-Mn-In [25, 90, 92], что делает такого рода соединения перспективными в области микро- и нанохолодильников, для таких применений, как микроэлектронные чипы.

До сих пор исследования ЭКЭ сплавов на основе Ni-Mn-In были в основном сосредоточены на следующих двух аспектах: 1) повышении адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} , которое напрямую связано с холодопроизводительностью. Большой ΔT_{ad} — это постоянное стремление повысить эффективность преобразования энергии; 2) улучшение механических свойств. В отличие от МКЭ, ЭКЭ предъявляет гораздо более высокие требования к механическим свойствам хладагента, поскольку холодильный материал должен выдерживать большую механическую нагрузку во время длительной работы. К сожалению, из-за сильной ковалентной p-d-гибридизации между p-валентными электронами p-блок-элемента In и 3d-валентными электронами Ni (и Mn) [93, 94, 27], сплавы на основе Ni-Mn-In являются хрупкими, что приводит к структурной усталости и вредит циклической стабильности ЭКЭ.

Выводы к 1 главе

Подводя итог обзору литературы по теме исследований многофункциональных сплавов Гейслера Ni-Mn-In, можно сформулировать следующие основные нерешенные на сегодняшний день вопросы:

1. Механизм формирования структуры аустенита, детальные исследования особенностей микроструктуры, морфология B2 и L2₁ областей нестехиометрических сплавов Гейслера системы Ni-Mn-In, обеднённых In.
2. Влияние микроструктуры аустенита на мартенситное превращение в нестехиометрических сплавах Гейслера системы Ni-Mn-In, обеднённых In.
3. Влияние геометрических размеров (в наномасштабе) на температуры мартенситного превращения и на тип мартенситной фазы в нестехиометрических сплавах Гейслера системы Ni-Mn-In, обеднённых In.

4. Влияние легирующих добавок, в частности, V на температуры мартенситного превращения и чувствительность к магнитному полю в нестехиометрических сплавах Гейслера системы Ni-Mn-In, обеднённых In.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исследуемые материалы

Поликристаллические образцы сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в виде слитков весом около 30 г были изготовлены из высокочистых исходных металлов Ni, Mn, In (99,99%) методом дуговой плавки в атмосфере аргона на холодном поду с четырьмя переворотами и переплавками. С целью гомогенизации проводился отжиг слитков в вакууме при температуре 1173 К в течение 48 часов. Затем исследовались 3 термообработки: 1. Охлаждение на воздухе, 2. Закалка в воду температурой 288 К, 3. Охлаждение на воздухе и 10 лет вылёживания.

Поликристаллические образцы номинальных составов с атомным процентом (ат. %) сплавов $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_x$ ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1$) были получены с использованием высокочистых элементов ($> 99,98\%$) методом дуговой плавки в атмосфере аргона на холодном поду с четырьмя переворотами и переплавками.

Анализ состава (EDX) полученных слитков после выплавки проводился вдоль слитка по 10 точкам на трассу вдоль образца и показал следующие результаты (таблица 1). С целью гомогенизации проводился отжиг слитков в вакууме при температуре 1173 К в течение 48 часов с последующей закалкой в холодную воду температурой 288 К.

Образцы для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравитационного анализа (ТГА) и терромагнитного анализа (ТМА) вырезались электроэрозионным методом с последующей механической и электрохимической полировками в растворе 70%масс. метанола и 30%масс. азотной кислоты. Порошки для рентгеноструктурного анализа готовились измельчением в агатовой ступке. Фольги для ПЭМ получали следующим образом: диски диаметром 3 мм отрезались электроэрозионным методом, затем утонялись механически, электролитически в электролите – раствор 70%масс. метанола и 30%масс. азотной кислоты и финальная обработка – ионное травление в ионах аргона. Полное описание образцов представлено в таблице 1.

Таблица 1. Составы образцов.

Составы \ №	1	2	3	4	5.1	5.2	6	7	8	9	10	11	12	13
Номинальный	Ni ₅₁₋ xMn _{33,4I} n _{15,6Vx} (x=0)	Ni ₅₁₋ xMn _{33,4I} n _{15,6Vx} (x=0)	Ni ₅₁₋ xMn _{33,4I} n _{15,6Vx} (x=0.1)	Ni ₅₁₋ xMn _{33,4I} n _{15,6Vx} (x=0).1	Ni ₅₁₋ xMn _{33,4I} n _{15,6Vx} (x=0.3)	Ni ₅₁₋ xMn _{33,4I} n _{15,6Vx} (x=0.3)	Ni ₅₁₋ xMn _{33,4I} n _{15,6Vx} (x=0.5)	Ni ₅₁₋ xMn _{33,4I} n _{15,6Vx} (x=0.5)	Ni ₅₁₋ xMn _{33,4I} n _{15,6Vx} (x=0.5)	Ni ₅₁₋ xMn _{33,4I} n _{15,6Vx} (x=1)	Ni ₅₁₋ xMn _{33,4I} n _{15,6Vx} (x=1)	Ni _{46x} Mn 41In ₁₃ , TO+3	Ni _{46x} Mn 41In ₁₃ , TO+EO	Ni _{46x} Mn 41In ₁₃ , TO+EO +10л вылѣжи вания
EDX _{ср.} ат. %	50.38; 34.02; 15.60; 0	50.36; 34.04; 15.59; 0	50.19; 34.04; 15.63; 0.14;	50.34; 33.92; 15.69; 0.06;	50.24; 33.87; 15.65; 0.24;	50.24; 33.87; 15.65; 0.24;	50.31; 33.79; 15.6; 10.30;	49.85; 34.03; 15.73; 0.39;	49.95; 33.94; 15.72; 0.39;	49.80; 33.54; 15.43; 1.23;	49.93; 33.59; 15.68; 0.80;	46; 41; 13;	46; 41; 13;	46; 41; 13;

Таблица 2. Физические свойства образцов.

№	Метод	A _s (K)	A _f (K)	M _s (K)	M _f (K)	T _c (K)	λ _A (Дж/Г)	λ _M (Дж/Г)	ΔT _{hys} = =(A _f +M _s -A _s -M _f)/2
1	DSC	298,0	309,2	304,4	294,5	299	-11.69	11.37	10,6
	M-T at 0,01T	301,1	308,7	302,1	290,8				9,4
2	DSC	300,5	307,2	304,1	294,6	299	-11.5	11.45	6,6
	M-T at 0,01T	300,8	306,1	300,2	295,8				4,8
3	DSC	286,7	297,4	294,3	282,0	299	-10.23	10.28	11,5
	M-T at 0,01T	289,1	293,1	286,9	283,3				3,8
4	DSC	291,2	297,6	291,9	284,8	299	-10.58	10.19	6,7

	M-T at 0,01T	293,8	295,1	291,2	288,3				2,1
5.1	DSC	276,9	284,8	276,1	266,8	298	-10.45	9.7	8,6
	M-T at 0,01T	277,7	281,6	275,3	272,5				3,4
5.2	DSC	276,2	281,8	273,6	265,8	298	-8.91	7.6	6,7
	M-T at 0,01T	277,7	281,6	275,3	272,5				3,4
6	DSC	286,6	294,1	289,1	282,4	299	-10.67	10.26	7,1
	M-T at 0,01T	-	-	-	-				-
7	DSC	264,2	272,2	260,8	253,3	297	-8.38	7.6	7,7
	M-T at 0,01T	254,2	271,8	266,1	247,4				18,1
8	DSC	273,7	280,8	277,7	268,4	294	-8.58	8.42	8,2
	M-T at 0,01T	273,4	282,7	273,0	265,6				8,4
9	DSC	232,1	240,9	232,6	224,4	294	-5	4.58	8,5
	M-T at 0,01T	201,4	214,0	202,1	186,4				14,1
10	DSC	244,5	253,0	246,7	237,7	289	-6.34	6.14	8,8
	M-T at 0,01T	238,9	243,9	233,4	230,1				4,2
11	DSC	249	272	263	234	303.4	-8.98	7.53	12
	M-T at 0,01T								
12	DSC	246	266	251	228	320.87	-4,98	4,08	16.5

	M-T at 0,01T								
13	DSC	261	269	263	223	318	-4.63	4.98	22
	M-T at 0,018T	226	245	230	213	323			18

2.2 Методы исследования свойств и структуры

Для аттестации структуры и тонкой структуры микронного и наномасштабов использовались рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

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.

Рентгеноструктурные исследования проводились в Лаборатория «Многофункциональные магнитные наноматериалы», МИСИС в температурном диапазоне от минус 86 К до 300 К на многофункциональном дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, графитового монохроматора на дифрагированном пучке сцинтилляционного детектора, в диапазоне 2Theta от 20 до 140 ° и низко- среднетемпературной приставки LMT (Rigaku, Япония).

Структура исследовалась в температурном диапазоне 110...1173 К при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Carl Zeiss Libra 200FE (ускоряющее напряжение 200 kV) с энергетическим ОМЕГА фильтром, энергодисперсионным детектором рентгеновских излучений Oxford Instruments X-Max 80 и с двухосевым криоаналитическим держателем Gatan Model 636 с контроллером температуры Model 900 SmartSet cold stage controller. Детектор сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле с большим углом (HAADF-STEM).

Исследования дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) производились с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Merlin, оснащённого системой регистрации дифракции обратнорассеянных электронов Oxford Instruments CHANNEL5. Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ, ток пучка 5 нА. Для построения EBSD карт проводилось

последовательное исследование выбранного участка образца с шагом 4 мкм и 0,2 мкм. Обработка и анализ EBSD карт проводились при помощи ПО Tango.

Полевые зависимости намагниченности образца от температуры проводились на вибрационном магнитометре VersaLab «Quantum Design» в полях 0,018 Тл – 13,5 Тл по следующему протоколу: zero field cooling (ZFC); field cooling (FC; field heating (FH) в интервале температур от 50 К до 400 К и изотермические зависимости намагниченности от магнитного поля при температурах 5, 200, 273, 319 К.

Магнитокалорический эффект измерялся прямым методом, описанном в работе [95*].

Характерные температуры начала и конца прямого и обратного метамагнитоструктурного превращений, температуру Кюри определяли методом ДСК на установке METTLER TOLEDO DSC3+ в температурном интервале от 100 до 600 К и ТГА соответственно. Методом термомеханического анализа ТМА определены изменения линейных размеров образца в результате мартенситного превращения.

3 ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni-Mn-In

3.1 Микроструктура аустенита сплавов $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ и $\text{Ni}_{50,7}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{0,3}$

Анализируемые далее исследования были представлены в [95*–100*]. Описание структуры сплавов начинается с исследования подготовленных образцов методами рентгеновской дифракции, а затем анализируются данные исследования, полученные при помощи ПЭМ и СЭМ.

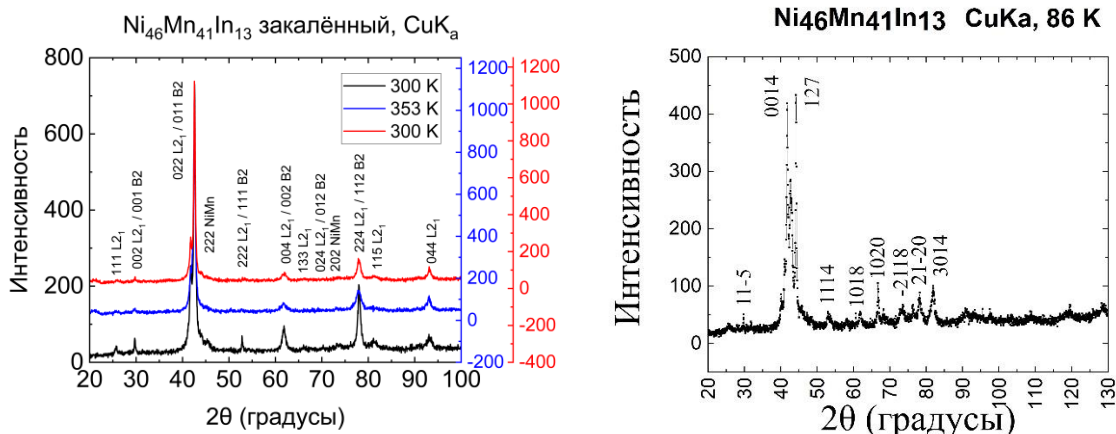
Закаленный сплав $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$. На рисунке 3.1 представлены рентгенограммы закалённого сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$. Пространственная группа кристаллической решётки Fm–3m. При комнатной температуре сплав находится в аустенитном состоянии с ОЦК фундаментальными решеточными рефлексами (220), (400) и (422) высокоупорядоченной фазы $L2_1$, рисунок 3.1a.

На рентгенограмме (рисунок 3.1a) сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ чёрная линия, получена при комнатной температуре (300 К, чёрная линия). Наблюдаются основные пики, определяющие $L2_1$ фазу (это 111, 133, 115, 044), $B2$ фазу (указываю на них), и бинарную NiMn фазу (222 и 202). То есть присутствуют области насыщенные In, частично обеднённые и полностью обеднённые In. Доли и параметры фаз определены методом Ритвильда: $B2 \sim 70\%$, $L21 \sim 30\%$, $a_{B2} = 2,99 \text{ \AA}$, $a_{L21} = 5,99 \text{ \AA}$.

Нагрев до 353 К (выше температуры Кюри, равной 298 К) привел к резкому уменьшению интенсивности пиков соответствующих $L2_1$ фазе до уровня фона (синяя линия), что свидетельствует о протекании процессов разупорядочения и переходу всего твёрдого раствора в $B2$ упорядоченное состояние, которое фиксируется при охлаждении до комнатной температуры (красная линия, параметр $a_{B2} = 2,99 \text{ \AA}$).

После охлаждения до 86 К пик (220) аустенитной высокотемпературной фазы исчезает, и в сплавах появляется мартенситная микроструктура, в которой аустенитные пики становятся очень слабыми. Рентгенограмма закалённого сплава, снятая при 86 К, демонстрирует сложную двухфазную структуру

кубического аустенита и модулированных 10М и 14М модулированных мартенситов. Помимо отражений от аустенита и мартенсита, дополнительные пики не наблюдаются.



а

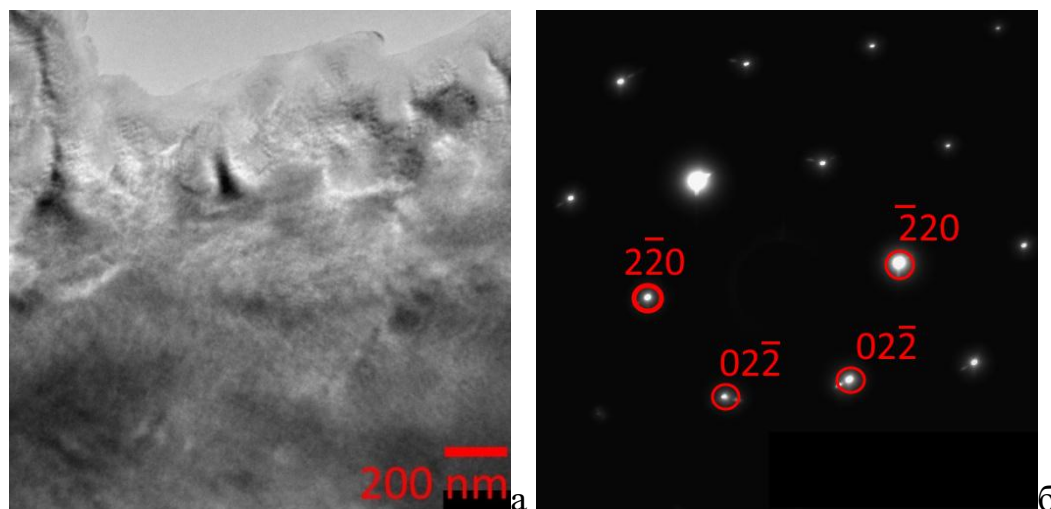
б

Рисунок 3.1 – Рентгеновские дифрактограммы закалённого сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ (а) – аустенит, температуры указаны на рисунке, (б) – мартенсит при 86 К.

Из литературных данных известно, что свойства систем Ni-Mn-In (Ga) и прочих трёх, четырёх и более компонентных чрезвычайно сильно зависят от элементного состава. Однако воспроизводимость элементного состава – крайне сложная задача и одна из наиболее важных проблем, даже с учётом больших погрешностей (0,1–1%) наиболее распространённых методов его определения (EDX и WDX), что затрудняет использование этих сплавов в качестве конструкционных и функциональных. Детальное изучение тонкой структуры методом ПЭМ позволяет определить необходимые элементы структуры, ответственные за проявление различных физических эффектов (МП, ЭПФ, МКЭ и др.), связанных с фазовыми переходами.

При 300 К на светлопольных изображениях аустенита закаленного сплава Ni-Mn-In наблюдали твидовый полосчатый дифракционный контраст (рисунок 3.2а). Твидовый контраст, сопровождается появлением сателлитов или/и диффузным рассеянием на дифракционных картинах (рисунок 3.2б). Основные дифракционные пятна (все дифракционные картины проиндексированы в

соответствии с упорядочением по типу $L2_1$) принадлежат кубической ячейке с параметром решетки $a=5.99\text{\AA}$. Поскольку фаза $L2_1$ является упорядоченной фазой Гейслера, ее можно однозначно идентифицировать на микродифракционных картинах только с осью зоны типа $[110]$ из-за характерных сверхрешеточных рефлексов типа 111. В настоящей работе все полученные дифракционные картины имели ось зоны $[111]$, поэтому однозначно определить по какому типу упорядочена фаза аустенита ($L2_1$ или $B2$) по дифракционным картинам невозможно, но, как указано выше, рентгеновская дифракция установила наличие фазы, упорядоченной по типу $L2_1$. На темнопольных изображениях, приведенных на рисунках 3.2в-д, в отражениях типа 220 наблюдается контраст от АФГ – плоских дефектов, присущих только упорядоченным сплавам, то есть закалка не в полной мере подавила процесс упорядочения $B2 \rightarrow L2_1$.



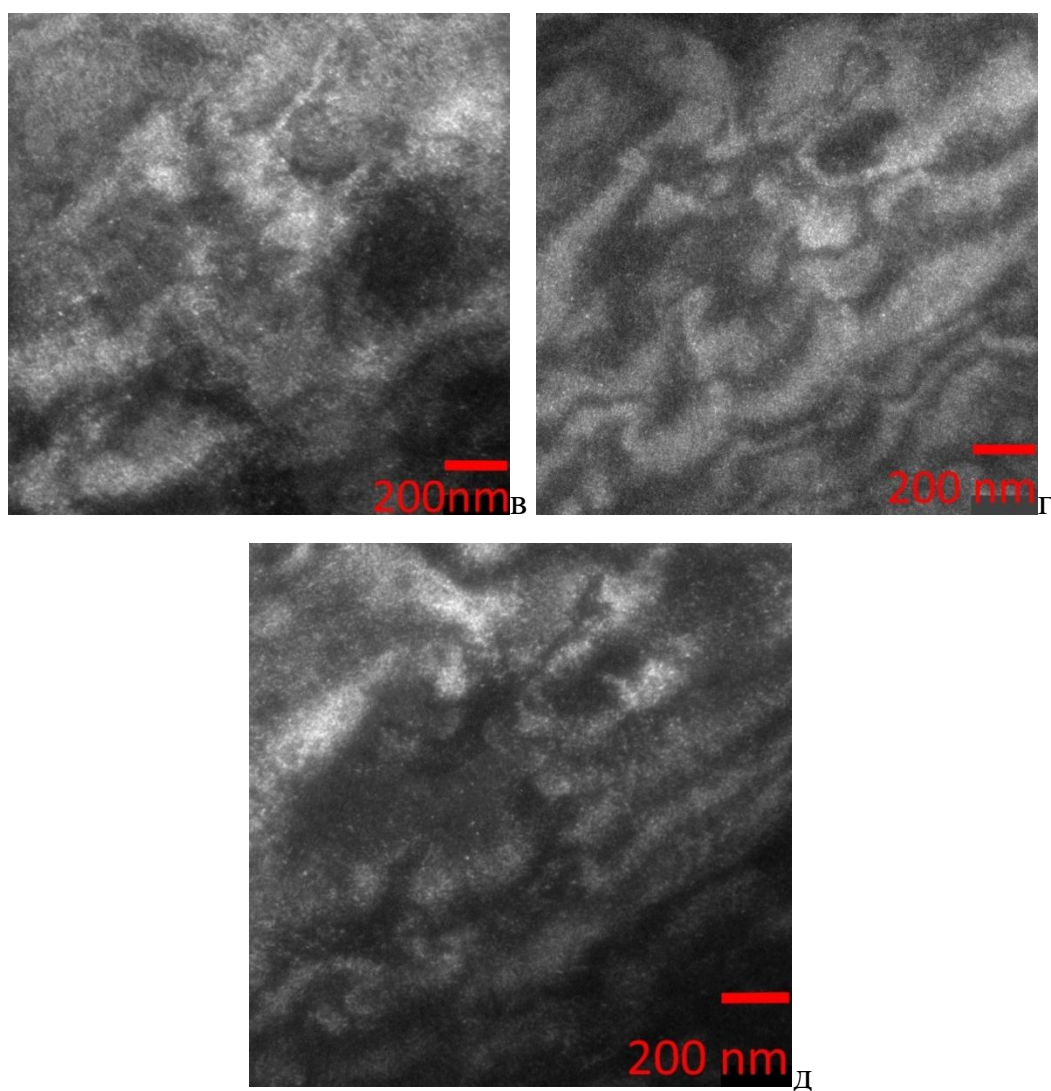


Рисунок 3.2 – Светлопольное (а), с соответствующей микроэлектроннограммой с осью зоны $[111]_{L21}$ (б) и темнопольные ПЭМ-изображения в структурных отражениях 02–2 (в), 20–2 (г), 2–20 (д) аустенита закаленного сплава $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$. Наблюдения при 300K.

Медленно охлажденный сплав $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$. Так как процесс упорядочения $B2 \rightarrow L2_1$ – диффузионный процесс, преимущественно протекающий с максимальными скоростями при температурах 0,6–0,9 от температуры плавления, медленно охлаждённый образец должен иметь большую долю $L2_1$ упорядоченного твёрдого раствора по сравнению с закалённым состоянием. Действительно, сверхструктурные рефлексы (111), (311) и (331) у медленно охлаждённого сплава, говорят о том, что часть аустенита упорядочена по типу $L2_1$. Хорошо выраженный пик (111) на рентгенограмме медленно охлаждённого образца свидетельствует о более высокой доле $L2_1$, чем у закаленного, у которого

лучше выражен пик 200 L2₁/001 B2, а рефлексы (311) и (331) практически отсутствуют, рисунок 3.3а. Доли и параметры решеток: при 300К (чёрная линия, первая съёмка при комнатной температуре): B2 ~55%, L2₁ ~45%, $a_{B2} = 2,9979 \text{ \AA}$, $a_{L21} = 6,0074 \text{ \AA}$; при 300К.

Нагрев до температуры 353 К (синяя линия, рисунок 3.3а) привел к увеличению интенсивности пиков L2₁ фазы. После дальнейшего охлаждения при комнатной температуре (красная линия, рисунок 3.3а), наблюдается увеличение доли L2₁ фазы по сравнению с первым измерением, доли фаз и параметры структуры: при 300К (красная линия, третья съёмка при комнатной температуре, после охлаждения от 353 К): B2 ~45%, L2₁ ~55%, $a_{B2} = 2,9979 \text{ \AA}$, $a_{L21} = 6,0145 \text{ \AA}$.

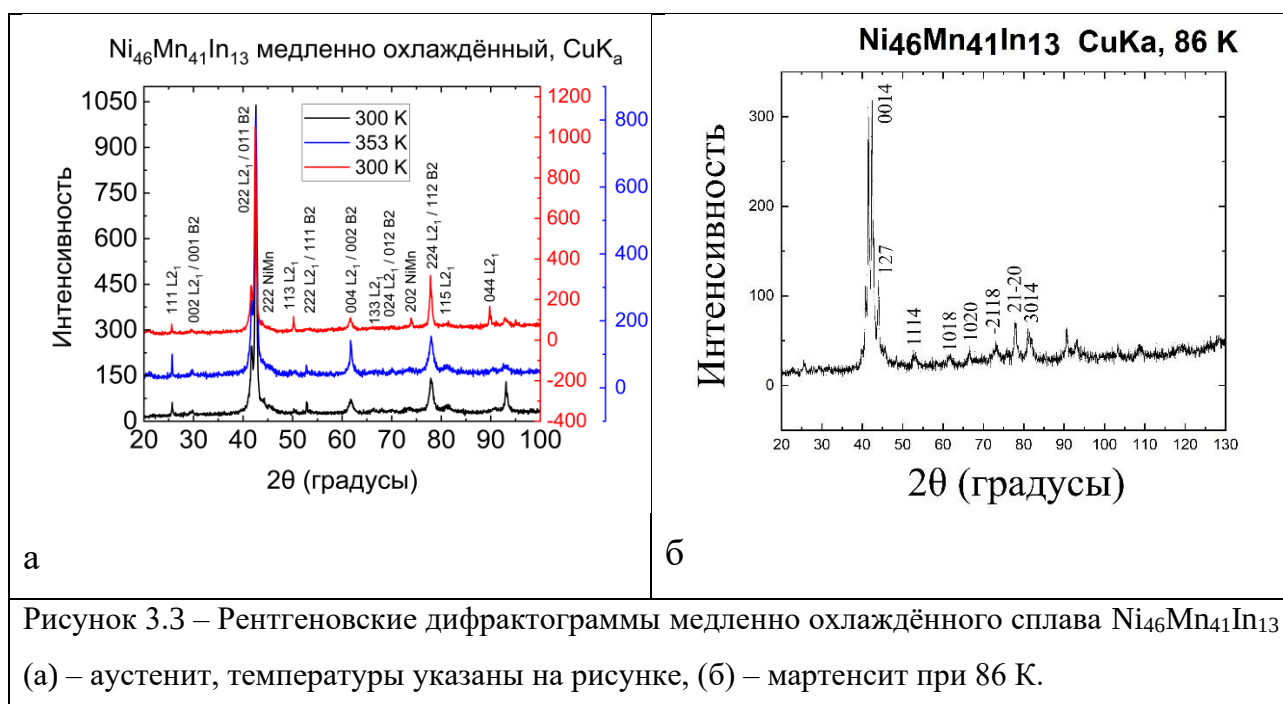


Рисунок 3.3 – Рентгеновские дифрактограммы медленно охлаждённого сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ (а) – аустенит, температуры указаны на рисунке, (б) – мартенсит при 86 К.

В работах [101, 102] были определены параметры кристаллической решетки мартенсита 14М в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ в процессе охлаждения с помощью измеренных рентгеновским методом периодов и углов решетки и выполнен расчет профиля рентгеновских пиков отражений Брэгга по углам 2θ для мартенситного кристалла. Используя эти данные, можно проиндексировать

рентгенограмму охлажденного с печью сплава как 14М мартенсит с моноклинной структурой, рисунок 3.3б.

Медленно охлаждённый сплав при комнатной температуре имеет кубическую кристаллическую решетку аустенита, упорядоченную по типу $L2_1/B2$. На светло- и темнопольных ПЭМ изображениях структуры аустенита исследуемого сплава наблюдается твидовый контраст (рисунок 3.4а). При медленных скоростях охлаждения из расплава или от температуры высокотемпературного гомогенизационного отжига возможен распад нестехиометрического Ni-Mn-In сплава на области, отличающиеся как химическим составом, так и разным уровнем упорядочения, что приводит к образованию модулированной периодической структуры аустенита. На темнопольном изображении (рисунок 3.4б), полученном в отражении $02\bar{2}$ (все дифракционные картины также проиндексированы в соответствии с упорядочением по типу $L2_1$) наблюдается контраст от АФГ, в которых сверхструктура $L2_1$ нарушена и порядок атомов близок к структуре B2. Размер доменов $L2_1$, наблюдаемых на светло- и темнопольных изображениях ~ 150 нм, по сравнению с равномерным распределением нанометровых областей у закалённого сплава. Наряду с увеличением размера доменов, объемная доля АФГ становится меньше, что предполагает, что кинетика мартенситного превращения может меняться с изменением плотности АФГ.

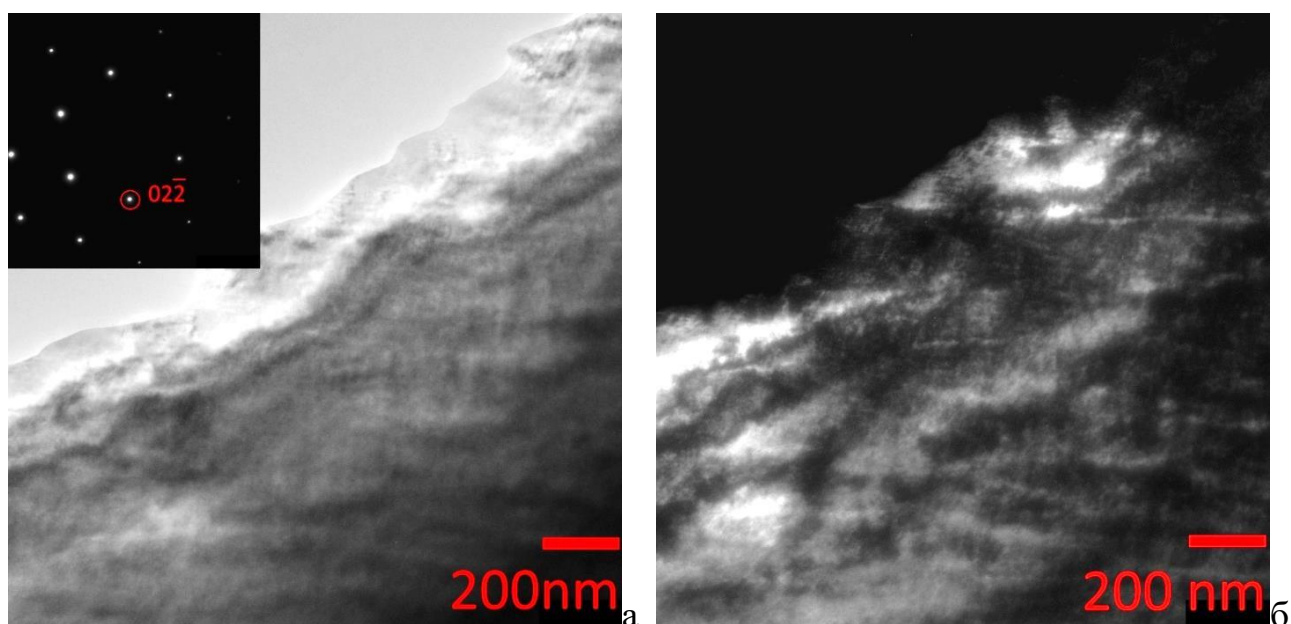


Рисунок 3.4 – Светлопольное (а) и темнопольное ПЭМ-изображение аустенита медленно охлаждённого сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в структурном рефлексе 02-2 (б), на вставке электронограмма с осью зоны $[111]_{\text{L}2_1}$. Наблюдения при 300 К.

Сплав $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$, 10 лет вылеживания при комнатной температуре. На рисунке 3.5 представлены рентгеноструктурные данные образца состава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ при комнатной температуре (300 К), то есть выше температуры мартенситного превращения сплава. Видно, что все основные брэгговские линии «размыты», что говорит о неоднородности и наличии внутренних напряжений. На дифрактограмме пик $(111)_{\text{L}2_1}$, как и другие, кроме 022/011, практически не заметен. Такая картина рентгеновской дифракции связана с особенностью съёмки поликристаллов с плоскостью съёмки параллельной 022, поэтому на рентгенограмме наблюдается именно этот пик, то есть ярковыраженная текстура. При этом присутствуют характерные дифракционные линии (200) и (220), сосуществование которых указывает на формирование упорядочения по типу B2, также наблюдается (331) пик, связанный с появлением фазы $\text{L}2_1$. Доли фаз и параметры решёток: B2 ~45%, $\text{L}2_1$ ~55%, $a_{\text{B}2} = 3,07 \text{ \AA}$, $a_{\text{L}2_1} = 6,08 \text{ \AA}$.

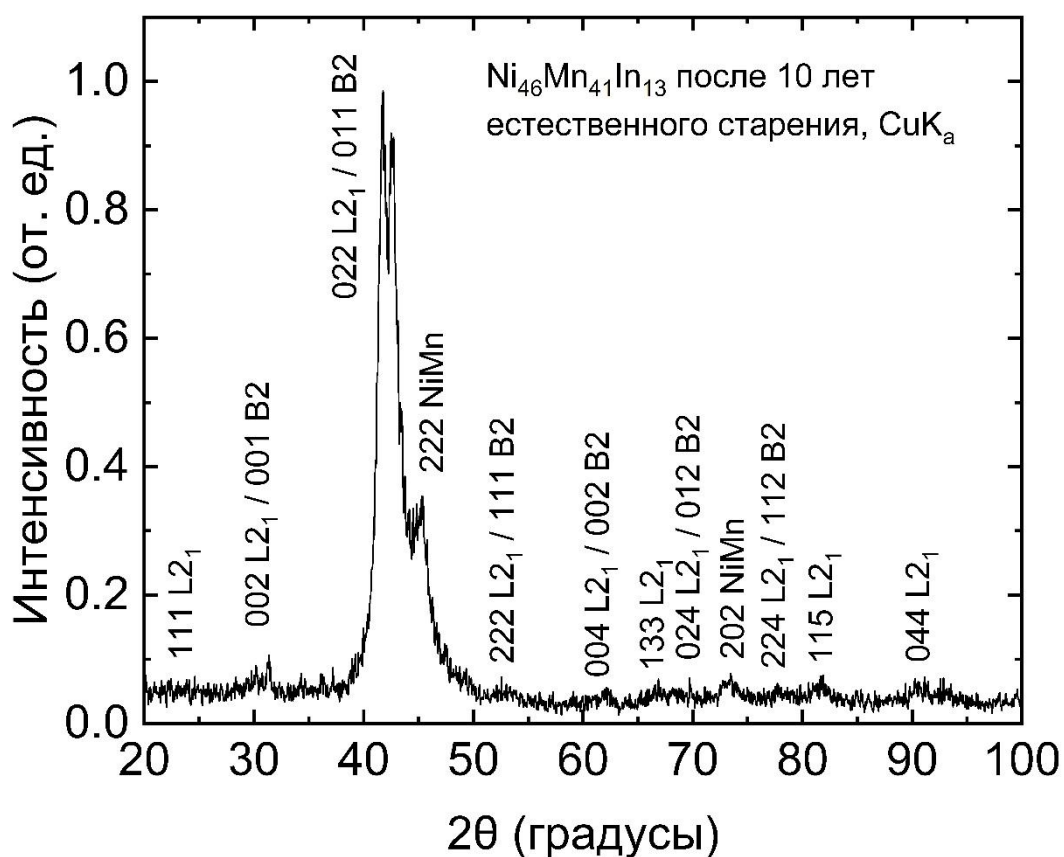


Рисунок 3.5 – Рентгеновская дифрактограмма сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ при комнатной температуре (300 K).

Кроме того, при охлаждении превращения типа порядок – беспорядок могут перекрываться, сплав будет проявлять тенденцию к распаду и, как было показано в работе Р. Entel с соавторами [103], переходить в двухфазный композит $\text{L}_{21} \text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{X}_{25} + \text{L}_{10} \text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$. Определение эффектов упорядочения и вторичных наноразмерных фаз очень сложно по рентгенограмме, кроме того, при комнатной температуре может присутствовать небольшое количество мартенситной фазы и некоторые пики могут быть отнесены к мартенситной фазе с низкой симметрией. Таким образом, рентгеноструктурные данные не могут однозначно определить малую степень беспорядка в упорядоченной структуре или низкую степень порядка в неупорядоченной структуре, поэтому требуется детальный анализ структурных исследований другими методами.

Сплав состава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ был подробно исследован методом просвечивающей электронной микроскопии. На микрофотографиях сплава в аустенитном состоянии (рисунок 3.6) наблюдаются как области полностью упорядоченной фазы L2_1 (рисунок 3.6б) так и области, характеризующиеся твидовой структурой с диффузным рассеянием и дополнительными рефlekсами на электронограммах (рисунок 3.6в).

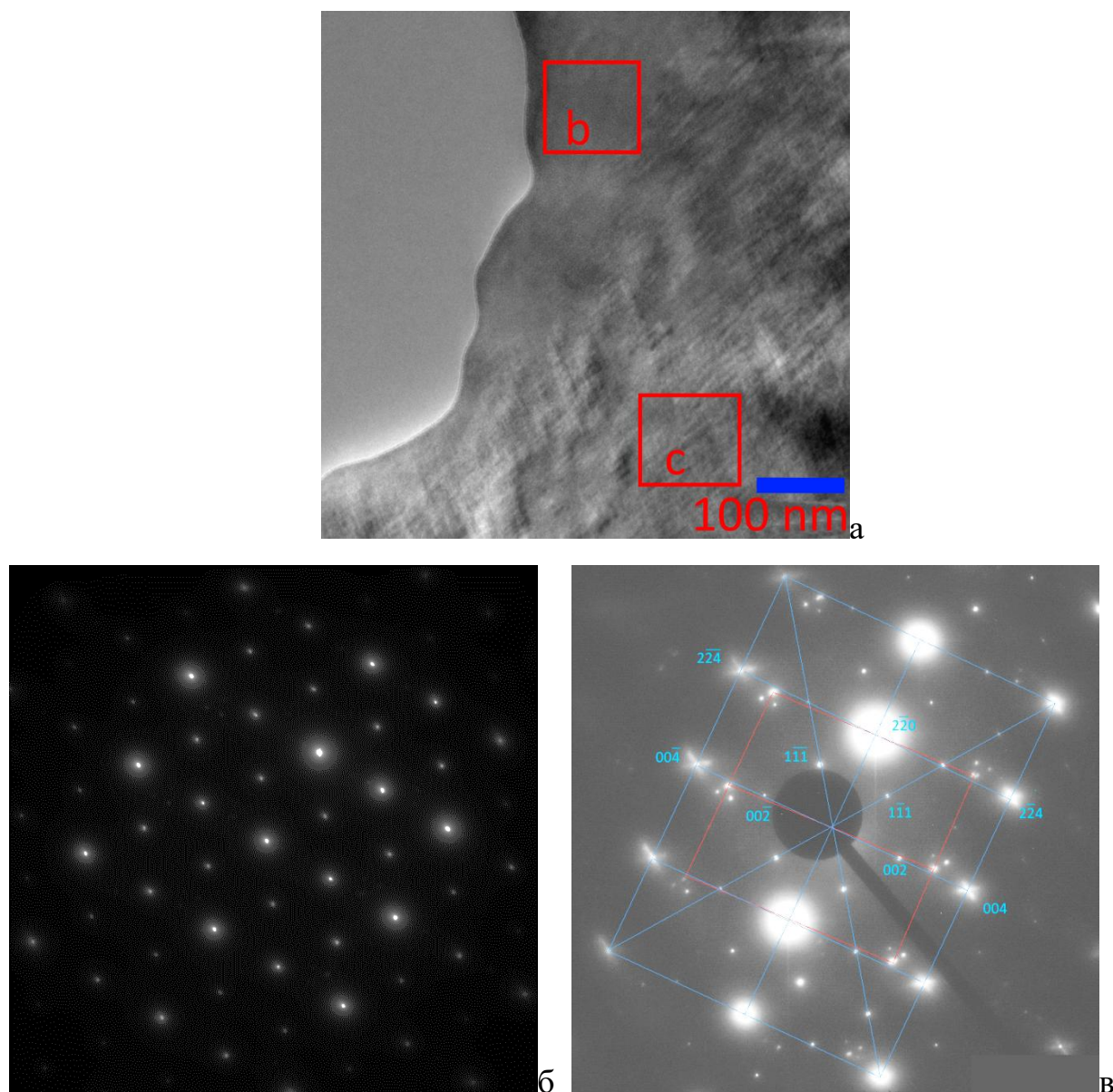


Рисунок 3.6 – Микрофотография сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ (а) и микродифракционные картины (б, в) от участков с разной структурой.

На электронограммах, полученных от твидовой структуры (рисунок 3.6), всегда присутствовали характерные рефлексы структуры B2 с $a=3.085 \text{ \AA}$ и сверхструктурные рефлексы типа (111), подтверждающие наличие сверхструктуры $L2_1$ с $a=6.170 \text{ \AA}$. На микродифракционной картине (рисунок 3.6б) с осью зоны $[110]_{L21/B2}$, присутствуют как основные отражения B2 (решетка выделена красным) с высокой интенсивностью, так и сверхструктурные отражения $L2_1$ с низкой интенсивностью (решетка выделена синим цветом, индексы указаны для $L2_1$). Отдельно стоит отметить, что не было получено ни одной электронограммы, где присутствовала бы только структура B2, таким образом, образец всегда содержал упорядоченные области.

Кроме того, характерной особенностью данного образца является то, что на всех дифракционных картинах аустенита присутствуют дополнительные локализованные по три рефлексы, создающие решетку (выделена красным цветом), одно из направлений которой параллельно $[110]_{L21}$.

На светло- и темнопольных электронно-микроскопических изображениях структуры аустенита наблюдается твидовый контраст с расстоянием между полосками $\sim 10 \text{ нм}$ (рисунок 3.6а), а на электронограммах около основных отражений фазы $L2_1$ (кроме сверхструктурных $(111)_{L21}$ и $(001)_{B2}$) видны области диффузного рассеяния в виде двух пересекающихся под углом $\sim 115^\circ$ радиальных диффузных тяжей вдоль направлений $\langle 2\bar{2}4 \rangle^*$ и $\langle 2\bar{2}4 \rangle^*$. Полосы твидового контраста находятся в соответствии с тяжами диффузного рассеяния – каждая система полос контраста ортогональна одному из направлений диффузного рассеяния. Кроме твидового контраста наблюдаются параллельные очень тонкие полосы по $\langle 220 \rangle^*$ с расстоянием между ними $\sim 1,35 \text{ нм}$ (рисунок 3.7а). Это свидетельствует о том, что в решетке присутствуют микромодуляции с периодом в девять межплоскостных расстояний в направлении $\langle 004 \rangle^*$ ($d_{004} \approx 0,15 \text{ нм}$).

Твидовый контраст наблюдается в сплавах и соединениях, в которых превращение по мартенситному типу сопровождается предпереходными явлениями, представляющими собой смещения атомов в сторону будущей фазы.

Смещения атомов из положений равновесия вызывают деформации решетки, которые проявляются в возникновении модулированных структур, в частности твидовой микроструктуры. Такие твидовые домены, возникающие в предмартенситном состоянии, вероятно, служат местами зарождения мартенсита. При этом на дифракционных картинах появляются рефлексы-сателлиты и характерное диффузное рассеяние. Наблюдаемая при этом твидовая структура, является результатом встраивания промежуточной фазы в исходную кубическую фазу. Такую структуру в работе [104] назвали не просто предмартенситный твид, а промежуточная твидовая фаза, полагая, что так называемая предмартенситная фаза является фактически самостоятельной фазой перед мартенситным превращением.

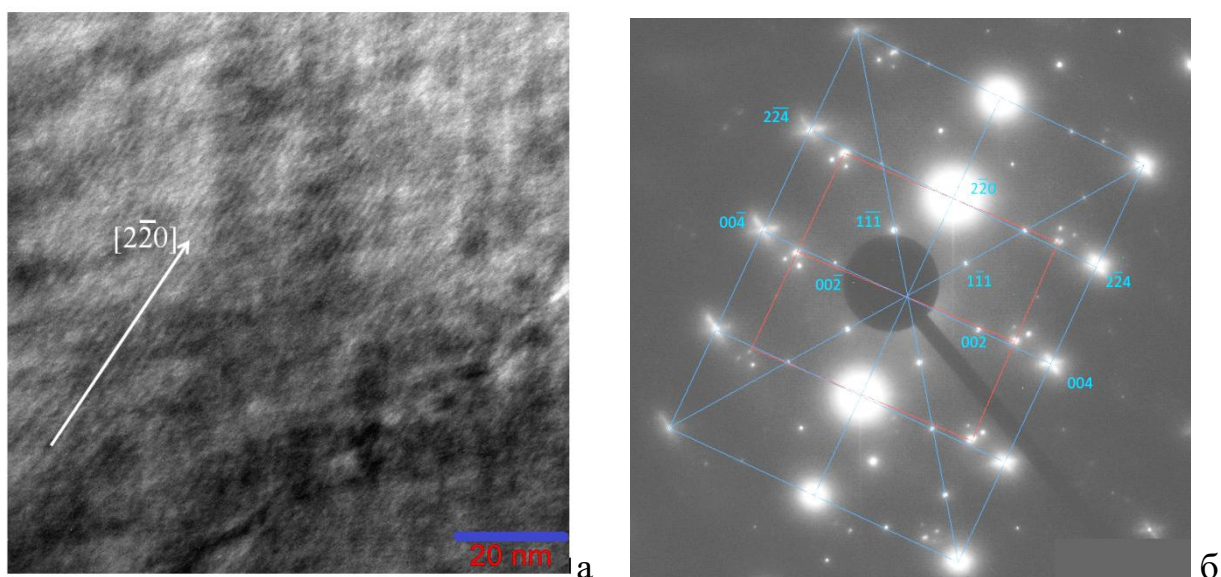


Рисунок 3.7 – Светлопольное (а) ПЭМ-изображение структуры сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в аустенитном состоянии при 300К и соответствующая микроэлектронограмма (б), полученная со всего участка. Синим цветом показана решетка $L2_1$, с осью зоны $[110]$.

Как уже отмечалось, при умеренных скоростях охлаждения возможен распад нестехиометрического $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ на области, отличающиеся и химическим составом, и разным уровнем упорядочения, что приводит к образованию модулированной периодической структуры. Такая структура возникает в результате самоорганизации фаз под действием деформаций,

представляющих собой смещения атомов из положений равновесия в сторону будущей фазы. Полученные результаты позволяют предположить, что фазовое превращение начинается с образования локальных областей $L2_1$, ориентированных вдоль направлений, создающих твидовый контраст (ортогональных направлениям диффузных тяжей по $[2\bar{2}4]^*$ и $[2\bar{2}4]^*$). На рисунке 3.8а хорошо видны локальные муаровые узоры (обведены кружками), возникающие из-за полностью или частично когерентных областей упорядоченной фазы размером ~ 5 нм. На некоторых участках фольги наблюдаются выстроенные вдоль направлений твида структурные нанодомены $L2_1$ почти квадратной формы размером $\sim 3-5$ нм (рисунок 3.8б).

Темнопольные изображения, полученные от области на рисунке 3.8а в основных рефлексах решетки фазы $L2_1$, имеющих тяжи диффузного рассеяния, соответствуют одному (рисунок 3.8г) или двум (рисунок 3.8д) наборам полос твидового контраста. Темнопольное изображение в тройном рефлексе, который мы связываем с продуктами распада, представляет собой классическую модулированную структуру, возникающую в результате расслоения (рисунок 3.8е). Тройка рефлексов на электронограммах 3.8б и 3.8в – это основной рефлекс и два экстрарефлекса, происхождение которых связано с "проколами" сферы Эвальда диффузными тяжами, не принадлежащими данному сечению обратной решетки. Тяжи интенсивности, расположенные наклонно к плоскости дифракции, изображаются на электронограммах в виде сателлитов вблизи брэгговских рефлексов.

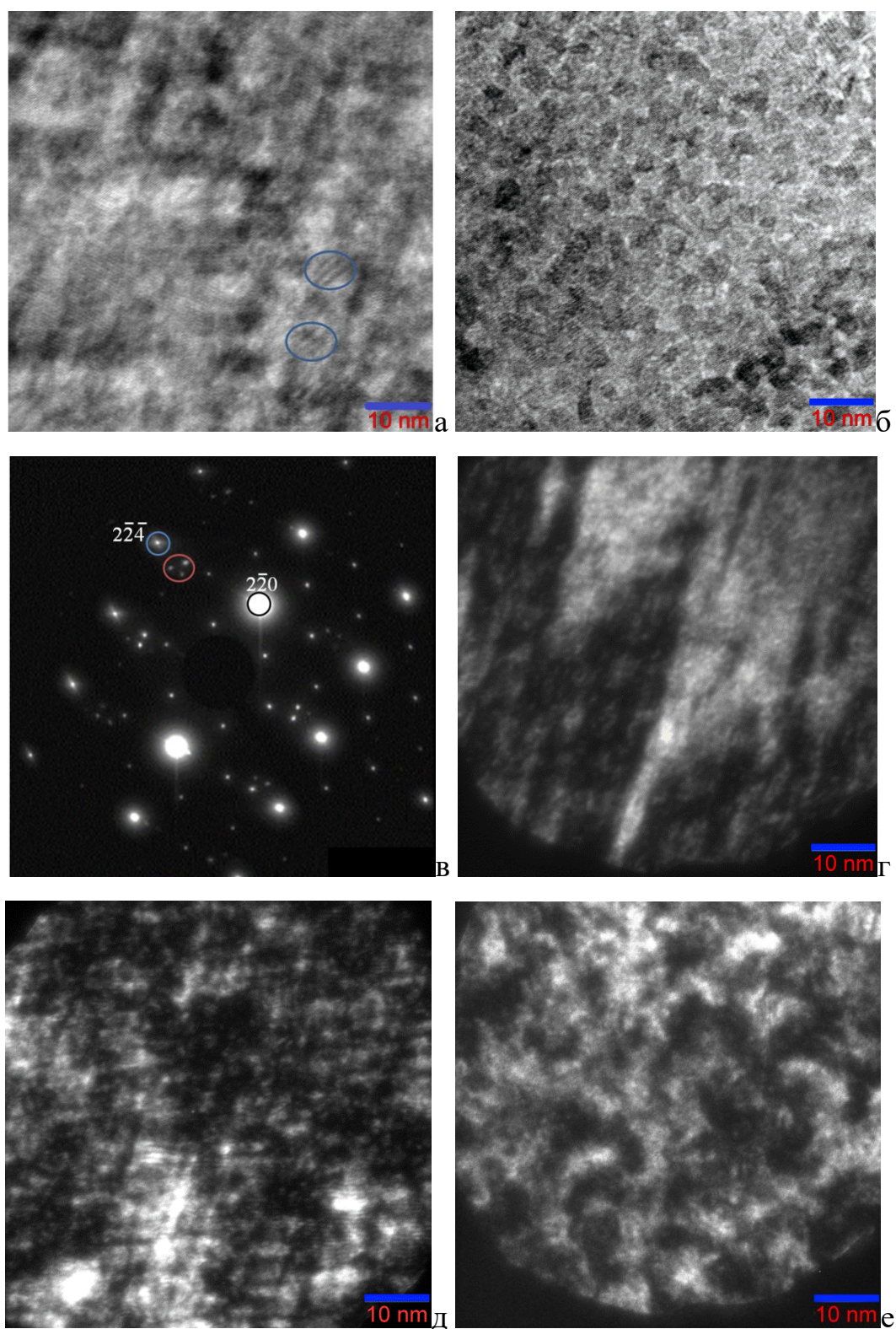


Рисунок 3.8 – Структуры сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в аустенитном состоянии при 300К: а, б - светлопольные ПЭМ-изображения; в - микроэлектроннограмма, полученная с участка (а); г-е – темнопольные изображения в рефлексах $(2\bar{2}\bar{4})_{\text{L}_{21}}$, $(2\bar{2}0)_{\text{L}_{21}}$ и тройном рефлексе соответственно. Ось зоны $[110]_{\text{L}_{21}}$.

Анализ ТЕМ с высоким разрешением позволил выявить микроструктуру твида с чередованием темных и светлых доменов 3–5 нм (рисунок 3.9). Полосчатый контраст, простирающийся через все поле рисунка 3.9б, образован проекциями плоскостей $\{220\}_{L21}$ с межплоскостным расстоянием $d_{220} = 0.225$ нм. Эти полосы непрерывно проходят через все домены, что указывает на то, что границы между доменами когерентны.

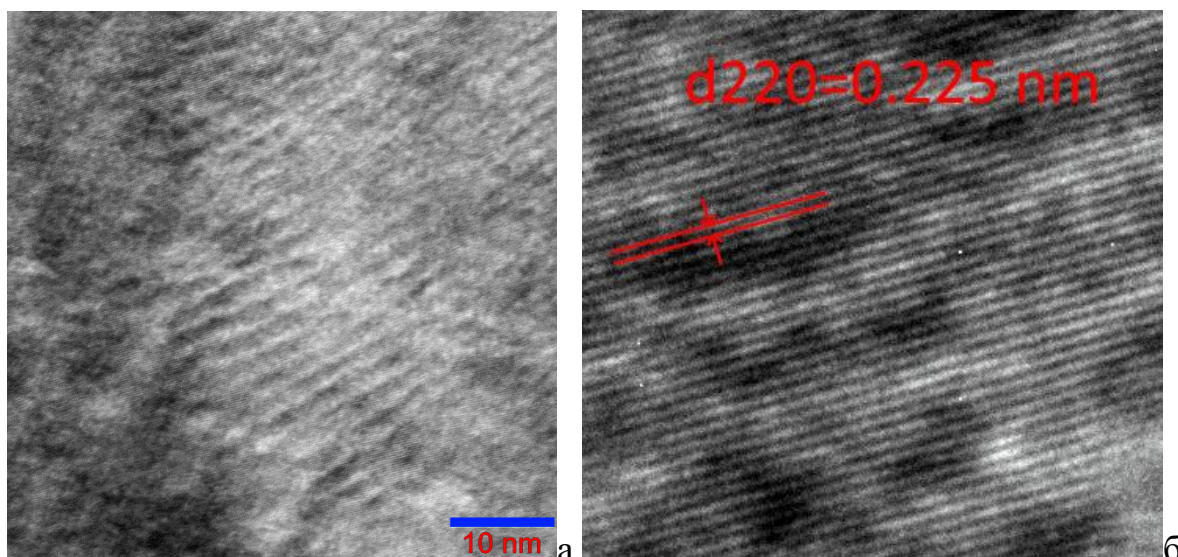


Рисунок 3.9 – Микрофотографии высокого разрешения области твидовой структуры сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в аустенитном состоянии при комнатной температуре (а) и выделенный увеличенный фрагмент фотографии (б).

Следует напомнить, что структура нестехиометрических составов сплавов Гейслера является метастабильной – даже небольшие неоднородности по составу или изменения температуры могут привести к образованию различных микроструктур. Например, в зависимости от степени атомного упорядочения ожидается, что, соединение $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ будет содержать структурные домены и антифазные границы (АФГ), образующиеся при переходе из частично упорядоченной фазы В2 к упорядоченной $L2_1$. В следующей части работы проанализированы темнопольные изображения, полученные и в сверхструктурных, и в основных отражениях фазы $L2_1$ (рисунок 3.10). На темнопольном изображении (рисунок 3.10б), полученном в сверхструктурном рефлексе $(1\bar{1}1)_{L21}$, яркие области соответствуют зонам с большой объемной долей фазы $L2_1$, тогда как темные области соответствуют зонам, которые

упорядочены по типу В2. Необходимо учитывать, что некоторые области $L2_1$ и В2 могут пересекаться на разной высоте и давать изображение с различной интенсивностью серого в зависимости от соотношения $L2_1/B2$. Так как в этом соединении процесс упорядочения сопровождается распадом, это объясняет, почему не наблюдаются ярко выраженные АФГ в сверхструктурном рефлексе упорядоченной фазы, которые энергетически будут менее выгодны, по сравнению с границами раздела выделения – матрица.

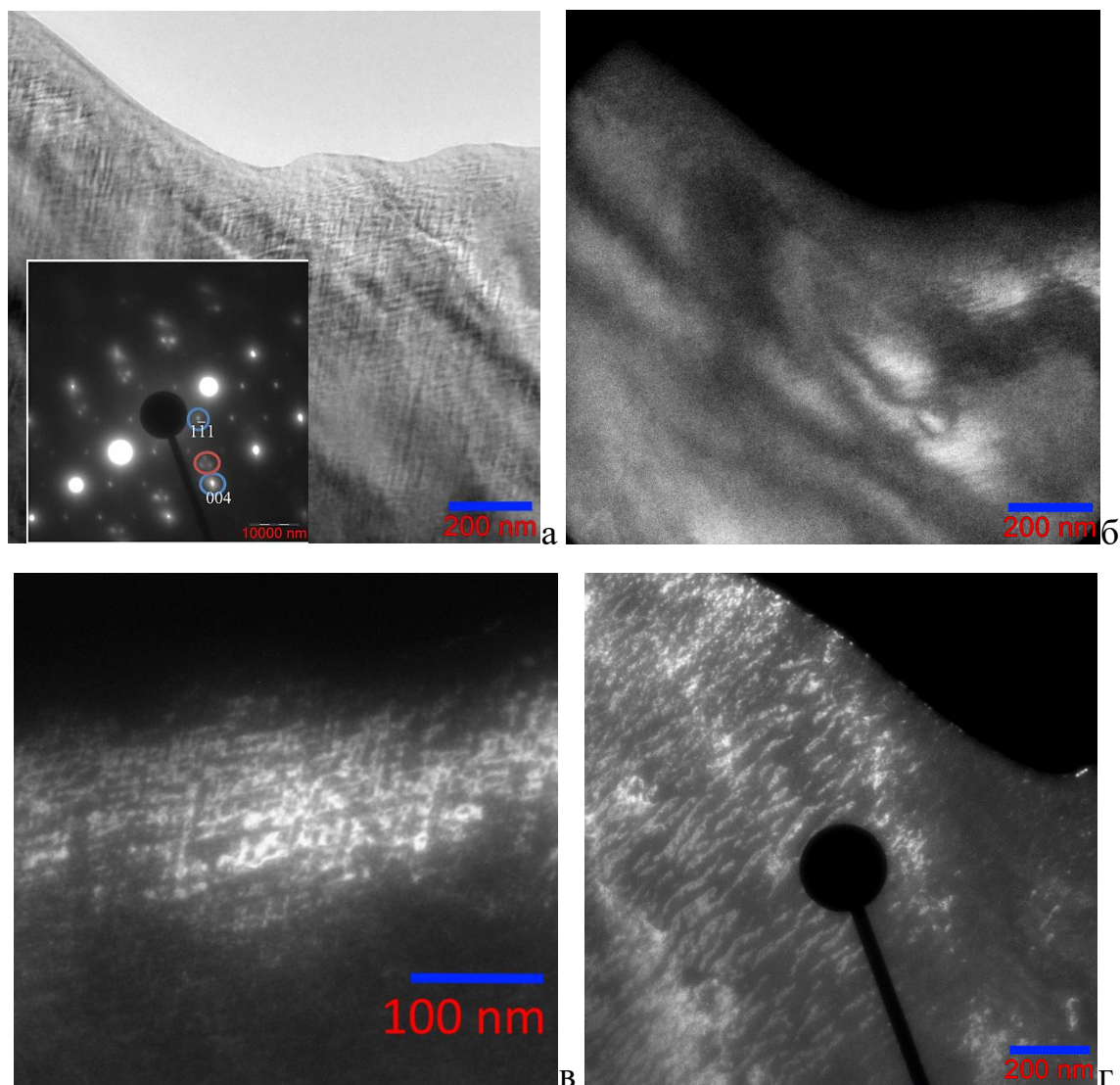


Рисунок 3.10 – Светло- (а) и темнопольные (б-г) ПЭМ-изображения структуры сплава $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ в аустенитном состоянии и соответствующая микроэлектроннограмма на вставке, полученная со всей области (а), ось зоны $[110]_{L21}$ (б – в рефлексе $(1\bar{1}1)_{L21}$, в – в рефлексе $(004)_{L21}$, г – в тройке рефлексов).

Если получить темнопольное изображение в отражении $(004)_{L21}$ (рисунок 3.10в), то есть в рефлексе, имеющем тяжи диффузного рассеяния, то наблюдается контраст от АФГ, разделяющих твидовые домены. Темнопольное изображение, полученное в тройке рефлексов, показано на рисунке 3.10г. Яркие участки на микрофотографии, представляют собой периодические равномерно распределенные изогнутые полосы (так называемая лабиринтообразная структура – полосы в форме «червячков») длиной 100 – 200 нм. Можно определить эту структуру, как визуализацию чередующихся доменов частично упорядоченной фазы В2 и упорядоченной фазы $L2_1$. На рисунке 3.11 приведены темнопольные изображения АФГ, полученные в различных отражениях от участка, характеризующегося твидовой структурой (участок обведен синим кружком на рисунке 3.11а).

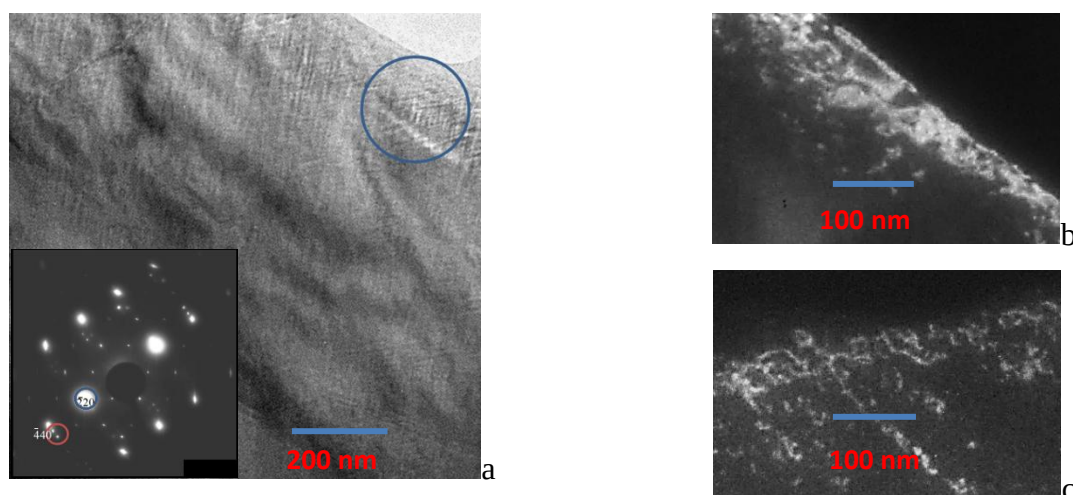


Рисунок 3.11 – Светлопольное изображение структуры сплава $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$ (а) (на вставке – SEAD электронограмма с участка в правом верхнем углу (твидовый контраст) с осью зоны $[110]_{L21}$ и темнопольные изображения в рефлексах $(\bar{2}20)_{L21}$ (б) и $(\bar{4}40)_{L21}$ (в).

Доказательства того, что антифазные границы являются стопорами магнитных доменных стенок, были представлены для сплава $Ni_{50}Mn_{25}Al_{12,5}Ga_{12,5}$ (фаза $L2_1$) в работе [105]. Было показано, что антифазные границы, наблюдаемые методом темного поля, практически идеально совпадали с магнитными доменными стенками, выявленными с помощью микроскопии Лоренца.

С другой стороны, структура в виде полосок в форме «червячков» похожа на классическую модулированную структуру, возникающую при

концентрационном расслоении и созданную полями напряжений, свидетельствующими о локальных искажениях решетки. Более того, рентгенограмма образца (рисунок 3.5) предполагает возможность наличия двух фаз разного состава, а структурная метастабильность, как уже было отмечено, является неотъемлемым свойством сплавов Гейслера. Вышесказанное позволяет рассматривать сосуществование порядка–беспорядка в этих сплавах в единстве со структурной нестабильностью.

Далее, для исследуемого сплава было получено распределение элементов Mn, Ni, In и определено локальное содержание этих элементов вдоль линии сканирования. Сканирование от края вглубь образца с шагом ~ 300 нм выполнялось, как показано на рисунке 3.12а. Распределение элементов (на вставке), за исключением самого края фольги, не выявило колебаний состава на всём протяжении сканирования. Сканирование с шагом ~ 150 нм, соизмеримым с размером полосок в форме «червячков» (на вставке внизу рисунка 3.12б), выявило небольшое колебание состава и Ni, и Mn, и In (на вставке вверху рисунка 3.12б). Это указывает на то, что переход в двухфазный композит в этом сплаве не происходит по сценарию, предложенному в работе [97]. Но это не исключает наличие наномасштабных участков, относящихся к расслоению (возможно, по спинодальному механизму) на области с разным содержанием индия, марганца или никеля.

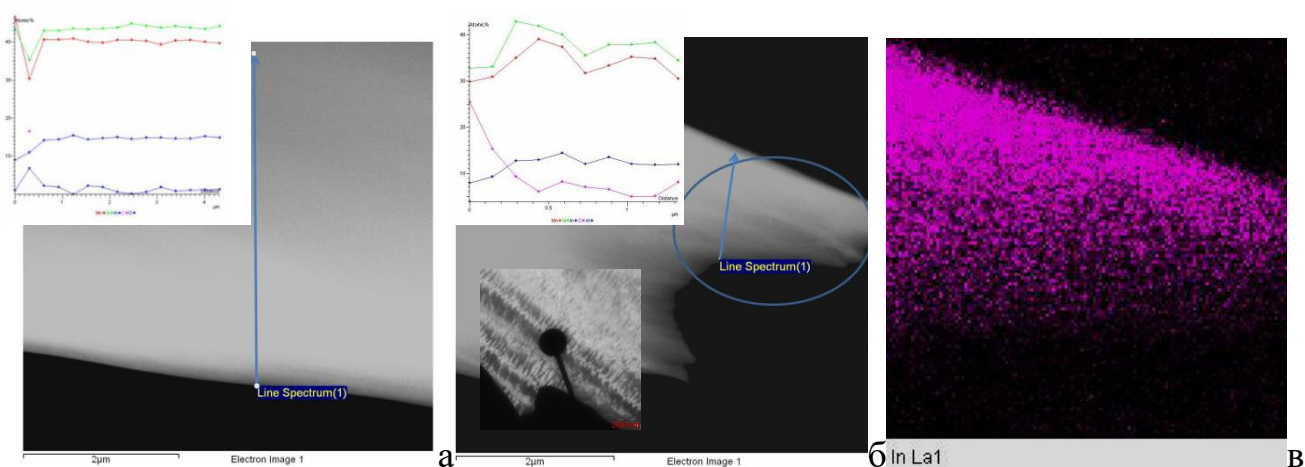


Рисунок 3.12 – STEM Локальное содержание элементов O, In, Mn, Ni (на графиках снизу вверх) по линии сканирования с большим шагом (а) и меньшим шагом (б). Стрелками указаны линии сканирования. Распределение индия (в) на участке, обведенном на (б).

Сплав $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$, проявляющий тенденцию к фазовому распаду, даже без дополнительного низкотемпературного отжига, только в процессе охлаждения с печью обеспечил подходящую систему для изучения ранней стадии распада. Микроструктурные наблюдения указывают на то, что механизм распада действительно является скорее спинодальным, чем механизмом зарождения и роста. Методом ПЭМ наблюдаются структуры, которые соответствуют наномасштабному распаду, однородно распределенному внутри зерна. Причем, поскольку распад рассматривается не только как химическое расслоение, но и с точки зрения упорядочения, в этом случае можно говорить скорее об условном спинодальном распаде, а не о классическом спинодальном распаде.

Еще одним доказательством того, что распад происходит по спинодальному механизму, являются наблюдаемые микроструктуры, полученные методом *in-situ* ПЭМ при нагреве аустенита. Эволюция структуры аустенита закаленного сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ при нагреве *in-situ* от комнатной температуры до 873 К представлена на рисунке 3.13. На начальном этапе спинодального распада из сплава выделяются области богатые Ni и In с незначительными колебаниями состава, при этом матрица обогащается Mn. Имея тенденцию к восходящей диффузии, атомы мигрируют в фазу с высоким содержанием Ni и In, что приводит к образованию дискретной фазы богатой Ni и In. По мере развития процесса, отдельные частицы фазы богатой Ni и In сливаются, формируя лабиринтообразную структуру. Фаза, обогащенная Mn постепенно отделяется от сплошной фазы, обогащенной Ni и In. В конце концов формируется дискретная фаза, обогащенная Mn и происходит инверсия фаз.

По мере нагрева *in-situ* от комнатной температуры на электронно-микроскопических изображениях слабеет твидовый контраст (рисунок 3.13, вторая строка, 423 К). При этом на дифракционных картинах пропадают

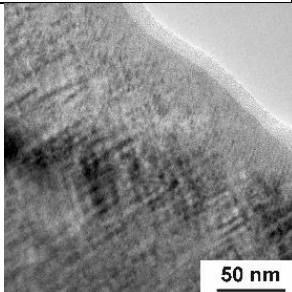
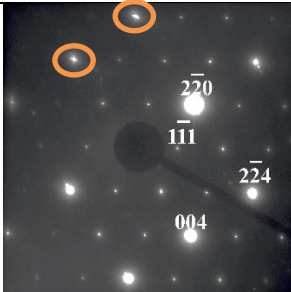
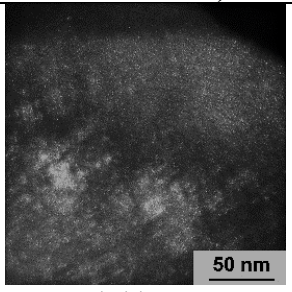
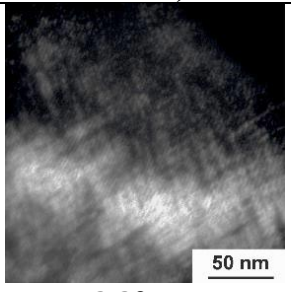
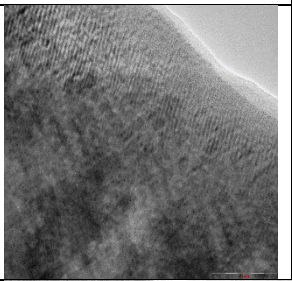
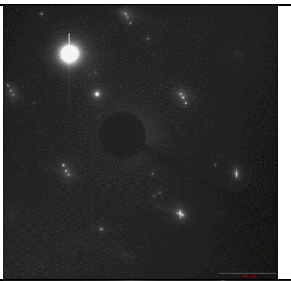
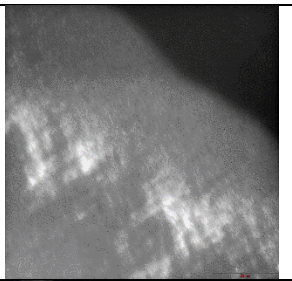
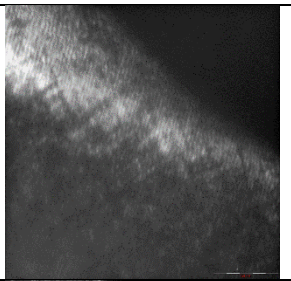
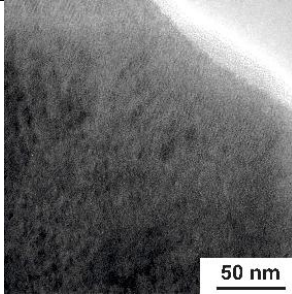
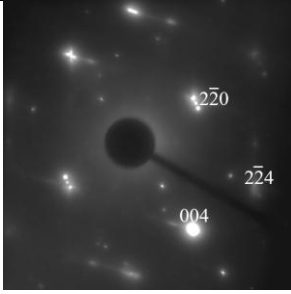
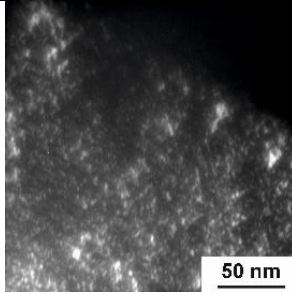
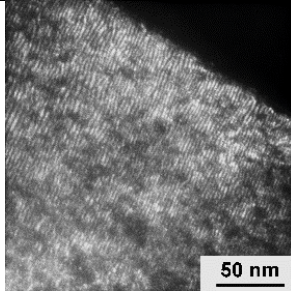
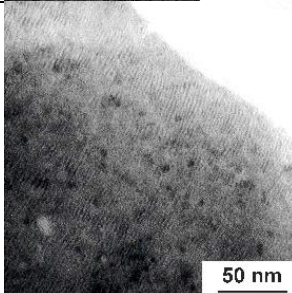
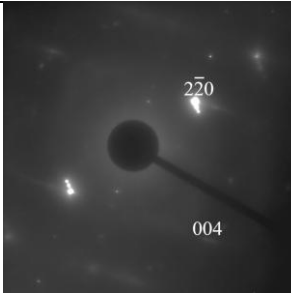
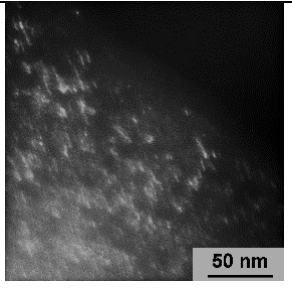
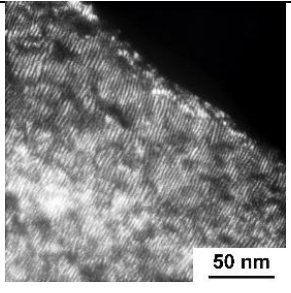
сверхструктурные рефлексы типа 111, что связано с процессом разупорядочения $L2_1 \rightarrow B2$, то есть с растворением, образующихся при старении во время закалки упорядоченных по типу $L2_1$ доменов ниже критического размера (3 нм и доли в 30%). Эти домены изоструктурны матрице и сопоставимы со сферическими зонами Гинье–Престона, наноразмерными когерентными кластерами, формирующимися в процессе естественного старения и на ранних стадиях искусственного старения. При 573 К можно наблюдать следующую стадию распада, развивающегося по спинодальному механизму. На темнопольном изображении, полученном с использованием отражения 004 (обведено оранжевым кружком на электронограмме), видны отдельные дисперсные области, размером до 5 нм, выстроенные по направлениям бывшего твидового контраста. Анализ изображений ТЕМ может дать представление не только об эволюции структуры, но и количественно оценить амплитуду композиционных колебаний – ключевой параметр, отражающий развитие спинодального распада. Темнопольные изображения, полученные в рефлексе 220, показывают формирование периодической волнообразной наномасштабной модулированной структуры, предположительно обусловленной флуктуационной волной концентрации индия. Модулированная структура с длиной волны $\sim 2,5$ нм сопровождается появлением сателлитов рядом с основными дифракционными отражениями типа 220. Сателлитные дифракционные пятна, созданные модулированными структурами, расщепление происходит вдоль $[001]_{L21}$ направления. Полосы контраста на темнопольных изображениях расположены перпендикулярно направлению $[001]_{L21}$, то есть перпендикулярны направлению расщепления пятен. Сателлиты находятся симметрично относительно узла 220 обратной B2-решётки. Ширина расщепления пятен совпадает с длиной волны модуляции ($\sim 2,5$ нм). Расщепление сателлитов происходит в одном из направлений $\langle 100 \rangle_{L21}$, которые являются упруго-мягкими направлениями для ОЦК матрицы. Модулированная структура, проявляющаяся в виде тёмных и светлых полос на ПЭМ-изображениях и сателлитных пятен на

электронограммах, – это две особенности, свидетельствующие о наличии спинодального распада.

Серия изображений *in-situ* в просвечивающем электронном микроскопе с высоким разрешением показывает, что плоскости решеток двух фаз непрерывны на границе раздела, то есть граница раздела когерентна, как и предполагается при спинодальном распаде. Таким образом, результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что на первой стадии старения по механизму гомогенного распада образуются отличающиеся по составу от матрицы области, которые изоструктурны с матрицей и когерентны с ней.

Следующая, более глубокая стадия распада происходит в интервале температур от 673 до 873 К. На светлопольных изображениях ПЭМ был обнаружен мелкий темный сферический контраст, размером 3–5 нм (рисунок 3.13, четвертая строка). На начальном этапе образования (до 573 К) не было обнаружено дифракционных отражений от этих наночастиц. Электронограмма, полученная при нагреве до 673 К (рисунок 3.13, четвертая строка), демонстрирует два частично перекрывающихся друг друга отражения 220 с незначительным разделением, что подтверждает сосуществование двух фаз. Если апертурой захватить оба отражения (матричное и второй фазы), то на темнопольном изображении выявляется контраст в виде извилистых линий с дискретным усилением яркости. Процесс распада сопровождается появлением очень слабых сверхструктурных рефлексов 111 от упорядоченной по типу $L2_1$ выделяющейся фазы ($B2 \rightarrow B2+L2_1$), а доля фазы B2 (как видно на темнопольном изображении, полученном в рефлексе 004) становится меньше. При дальнейшем нагреве до 773 К, рядом с основным отражением типа 220, появляются отдельные рефлексy (рисунок 3.13, пятая строка). Таким образом, новая фаза начинает идентифицироваться по появлению собственных брэгговских отражений на картинах дифракции электронов, а на темнопольных изображениях в виде отдельных включений. При этом матрица все больше локализуется и фрагментируется.

Нагрев до 873 К привел к укрупнению и слиянию второй фазы. Формируется структура, состоящая из непрерывной второй фазы и дискретной матрицы (рисунок 3.13, шестая строка). При этом на дифракционных картинах наблюдаются сильные сверхструктурные рефлексы типа 111. В этих сверхструктурных рефлексах 111 в режиме темного поля ярко светится ставшая непрерывной вторая фаза, внутри которой в виде отдельных темных фрагментов видна бывшая матрица. Так как структура становится фрагментированной, дифракционные картины меняют характер с точечных на кольцевые.

	Светлое поле	Электроннограмма o/z [110] _{L21}	Темное поле в рефлексе 004 (кроме 1 и 3 линий 300 и 873 К)	Темное поле в рефлексе 220 (кроме 1 линии 300 К)
300 К				
			1-11	2-20
423 К				
573 К				
673 К				

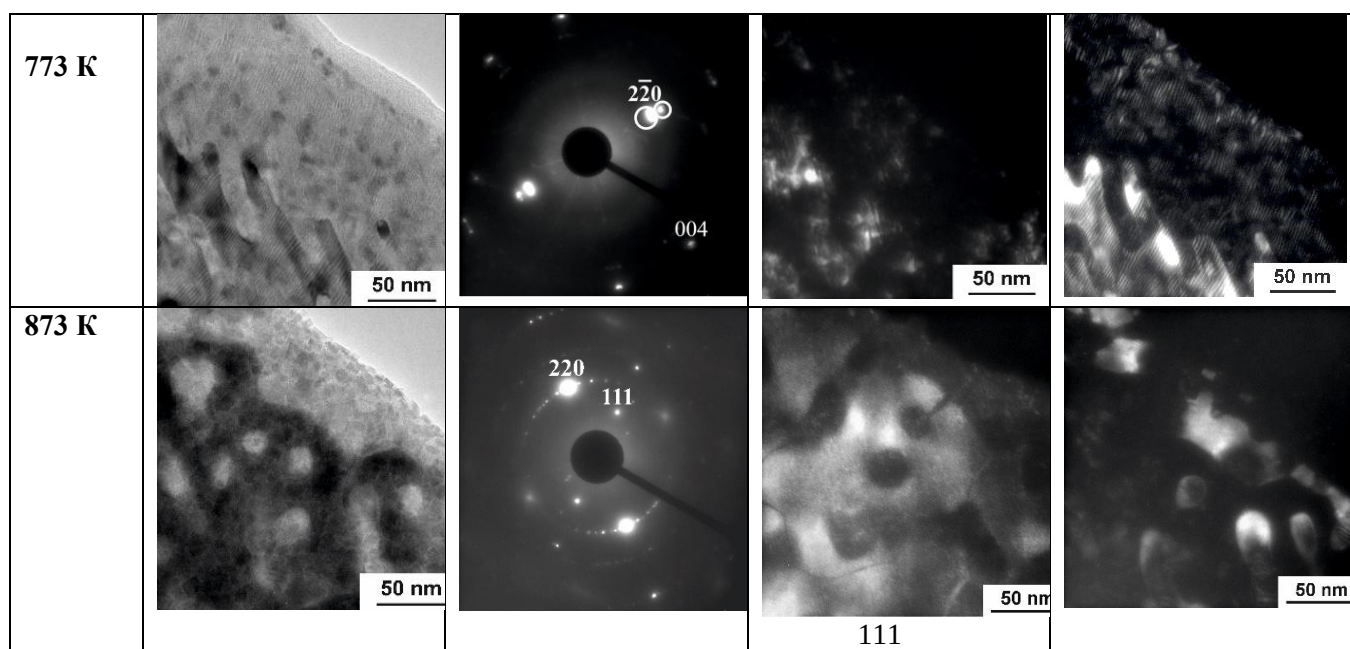


Рисунок 3.13 – *in-situ* эволюция микроструктуры сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ при нагреве.

Были получены карты распределений элементов (EDX) состаренного при 873 K сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ (рисунок 3.14). Темные кластеры (бывшая матрица) обеднены Ni и In и обогащены Mn, по сравнению со светлыми кластерами (бывшие выделения). Можно заметить, что соотношение Mn/Ni (2/1) в темных кластерах (бывшей матрице) почти вдвое превышает соотношение, измеренное в светлых кластерах (бывших выделениях). Темные кластеры (бывшая матрица) имеют состав $\text{Mn}_{58}\text{Ni}_{30}\text{In}_{12}$ и их можно рассматривать как предшественников фазы Mn_2NiIn (обратного сплава Гейслера). Обогащенные Ni светлые кластеры (бывшие выделения) имеют состав $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37}\text{In}_{20}$, и прототип Ni_2MnIn . Эти две фазы имеют практически одинаковые параметры решетки: $a = 0.600$ нм для фазы Ni_2MnIn и $a = 0.614$ нм для фазы Mn_2NiIn , что обеспечивает когерентность и межфазную корреляцию между обоими подсистемами.

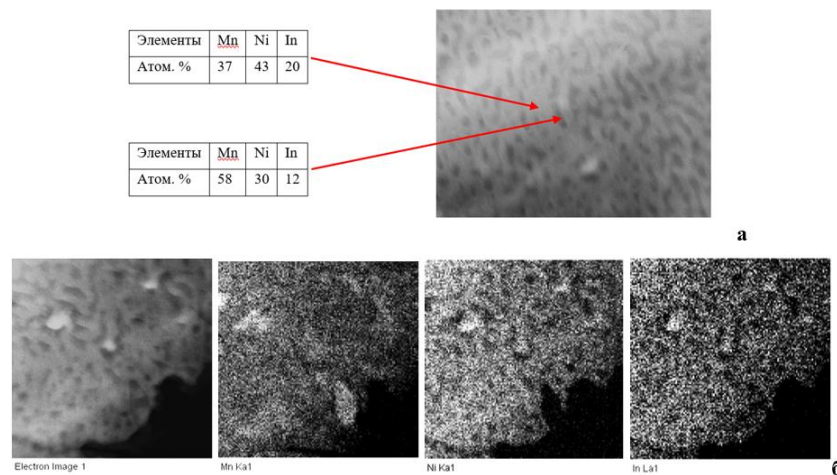


Рисунок 3.14 – HAADF-изображение и EDS-результаты для сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$, нагретого *in-situ* до 873 К.

Легирование ванадием. На рисунке 3.15 представлены данные рентгеноструктурного анализа сплавов $\text{Ni}_{50.7}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{0.3}$ и $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{0.5}$ при комнатной температуре (300 К), то есть выше температуры мартенситного превращения (линии проиндексированы для фазы, упорядоченной по типу L2_1).

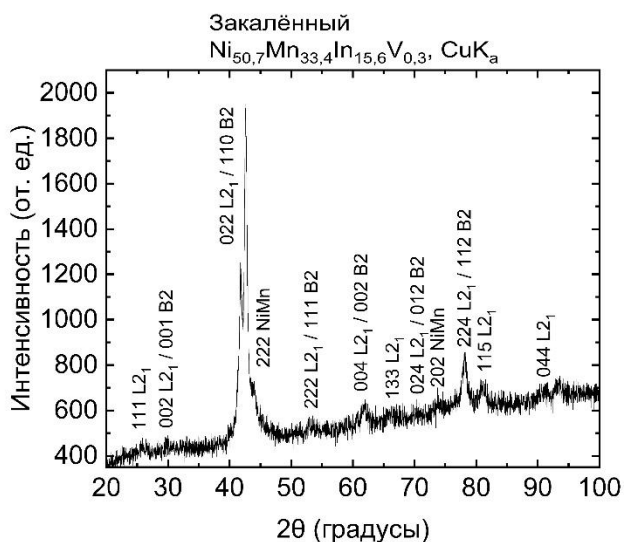


Рисунок 3.15 – Дифрактограмма $\text{Ni}_{50.7}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{0.3}$ закалённого в холодной воде: доли B2 ~ 70%, L2_1 ~ 30%, $a_{\text{B2}} = 2,99 \text{ \AA}$, $a_{\text{L2}_1} = 5,88 \text{ \AA}$.

На рисунке 3.16 представлено изображение структуры аустенита закаленного сплава $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{1.0}$, полученное методом EBSD-анализа при 300К. Каждое аустенитное зерно обладает собственной независимой ориентировкой. Размеры зерен достигают сотен микрон (200 – 500 мкм).

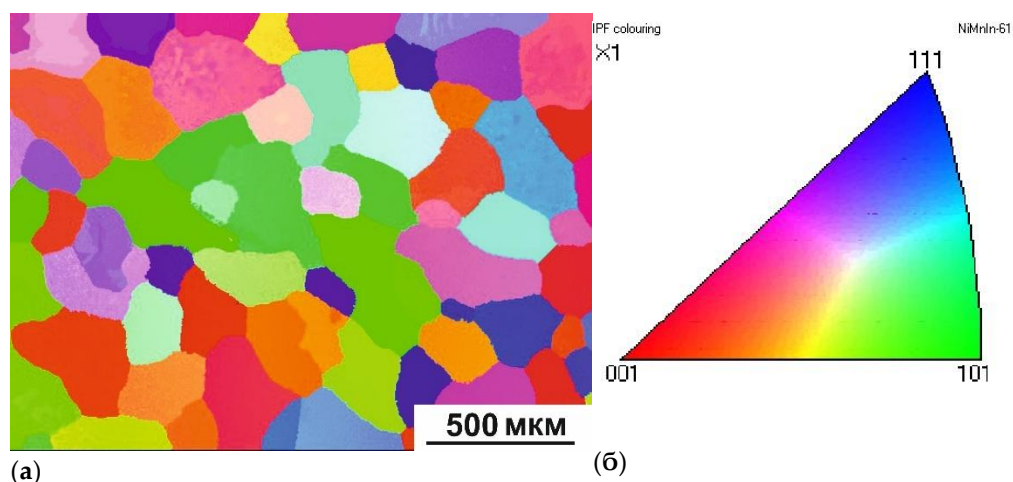
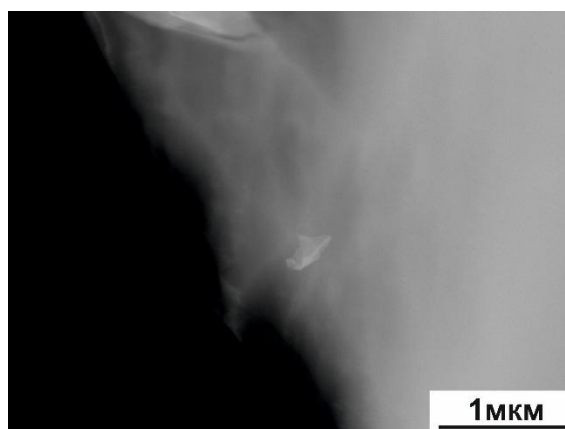


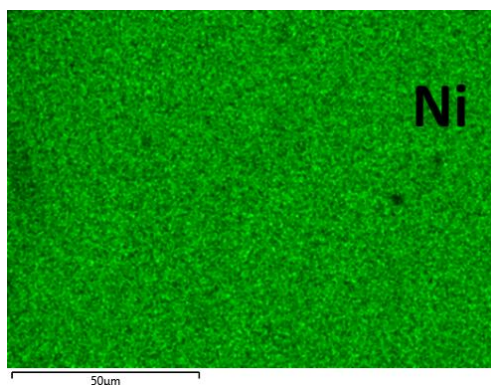
Рисунок 3.16– Карта ориентации аустенита сплава $\text{Ni}_{50,0}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{1,0}$, полученная методом EBSD с шагом сканирования 4 мкм (а), и обратная полюсная фигура (б). Исследования проведены при температуре 300 К.

В распространенных методах плавления, таких как метод дуговой плавки, частицы неметаллических включений образуются во время затвердевания из-за примесей С и О, введенных в расплав исходными материалами или самим процессом плавления. Картирование поверхности сплава в характеристических рентгеновских спектрах химических элементов Ni, Mn, In, V, S и О показало, что основные компоненты сплава – никель, марганец и индий распределены равномерно, а кислород и сера локализованы во включениях (рисунок 3.17). Что касается ванадия, то эффекты кластеризации или сегрегации при низких уровнях легирующей примеси различить трудно. Усиления интенсивности на карте S совпадают с усилениями сигнала Mn и обеднениями Ni и In. Самый яркий локальный участок на карте О рисунка 3.17, лежащий в нижнем правом углу, может соответствовать оксидам Ni, Mn, In. Таким образом, сплав характеризуется наличием оксидов и сульфидов, появившихся, по-видимому, еще на стадии выплавки слитков. Химический состав в области избыточных фаз по данным микроанализа отличается превышением Mn и меньшим содержанием Ni и In от номинального. Сера и кислород не были намеренно добавлены в материал. Однако оба элемента являются обычными примесями в коммерческих прекурсорах и могут попадать из атмосферы во время обработки. Из-за высокого сродства ванадия к углероду он может образовывать карбиды при температурах

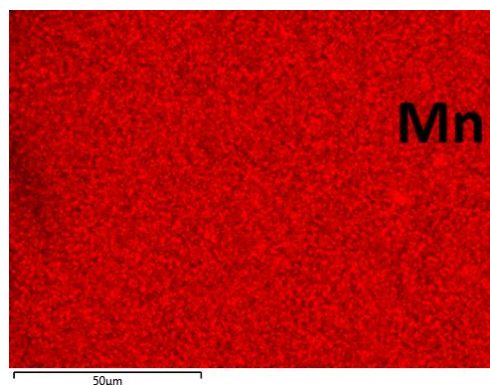
1073–1273 К во время процесса формования расплава, а также может реагировать с азотом при температурах выше 1073 К. Как видно из рисунка 3.18, наличие включений практически не влияет на механизм формирования мартенситных пластин и включения не являются центрами зарождения трещин. Дисперсные карбиды, сульфиды и оксиды могут препятствовать зарождению и росту кристаллов мартенсита их полями упругих напряжений, в то время как осаждение крупных редко располагающихся частиц, напротив, не сдерживает образование мартенсита [106, 107].



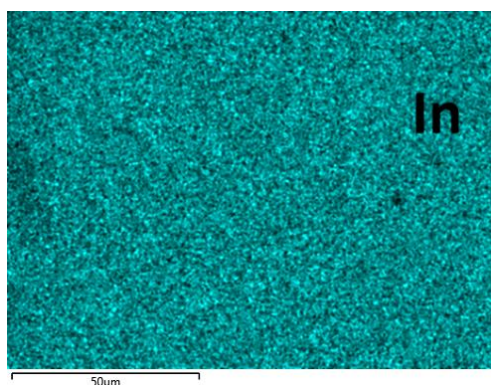
а



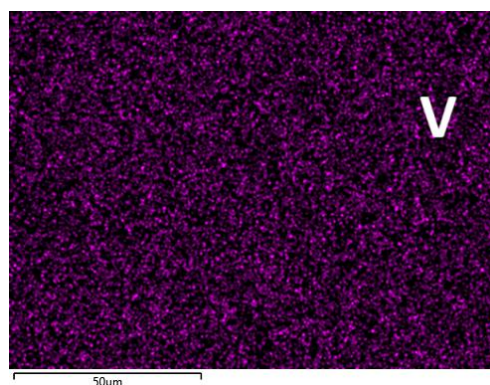
б



в



г



д

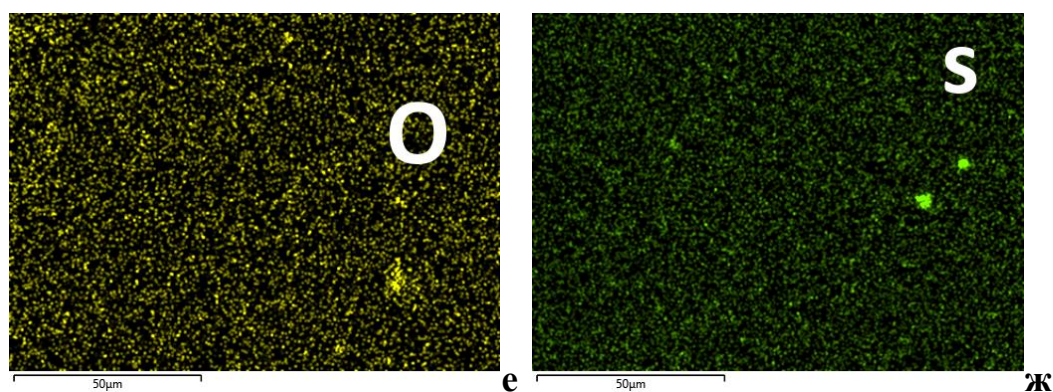


Рисунок 3.17 – Карты распределения элементов (EDX) сплава $\text{Ni}_{50,7}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{0,3}$ при 300 К: СЭМ-изображение структуры (а), карты распределения химических элементов; обозначения элементов приведены на рисунках (б–ж).

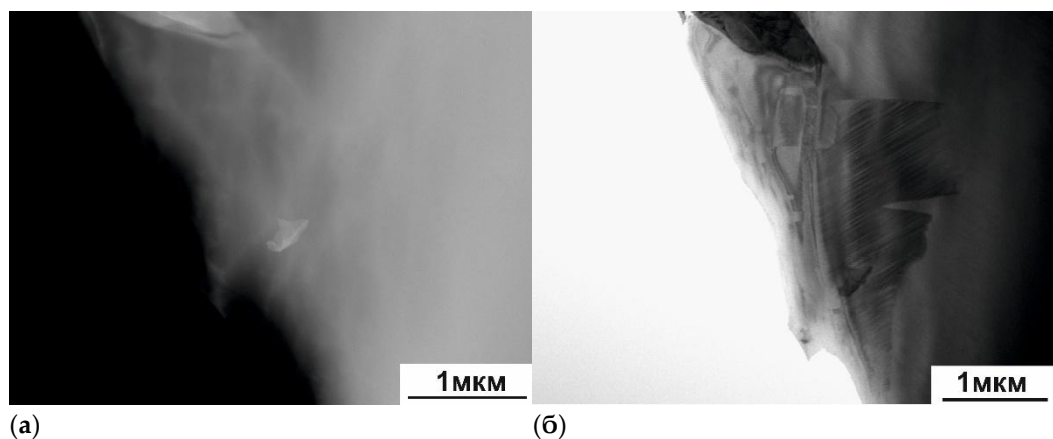


Рисунок 3.18 – Изображение структуры сплава $\text{Ni}_{50,7}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{0,3}$, полученное методом регистрации рассеянных на большие углы электронов в режиме темнопольного контраста (HAADF), при 300 К (а) и 113 К (б).

Наблюдения в ПЭМ в режиме *in-situ* были проведены в диапазоне от 300К до 100К. Электронно-микроскопическое исследование показало, что закаленный $\text{Ni}_{50,7}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{0,3}$ при комнатной температуре, наряду с брэгговскими рефлексами проявляет комплекс интенсивных диффузных эффектов. Это длинноволновое диффузное рассеяние, соответствующее поперечно-поляризованным волнам атомных смещений, которое сопровождается твидовым контрастом на изображениях структуры (рисунок 3.19а). На дифракционных картинах наблюдаются не только диффузные эффекты, но и сверхструктурные рефлексы (рисунок 3.19б). При этом, на темнопольных изображениях,

полученных в сверхструктурных рефлексах типа $[111]$ видны ультрадисперсные области размером до 5 нм (рисунок 3.19в).

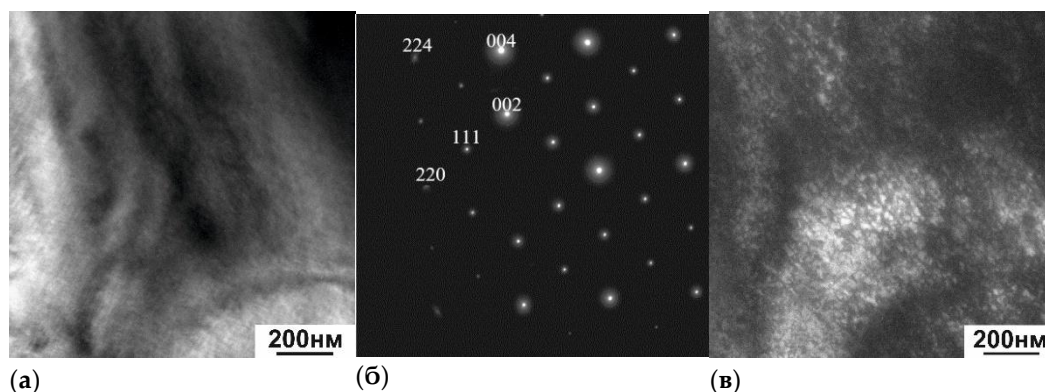


Рисунок 3.19 – Структура сплава $\text{Ni}_{50.7}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{0.3}$ при 300К: а - светлопольное изображение; б - соответствующая электронограмма, ось зоны $[110]$; в - темнопольное изображение, полученное в сверхструктурном рефлексе 111_{L21} .

Вся экспериментально наблюдаемая совокупность дифракционных картин связана с упорядоченной фазой типа $L2_1$, которая выделяется при закалке от высоких температур. Наблюдаются характерные сверхструктурные отражения типа 111 . Основные дифракционные пятна хорошо индексируются кубической решеткой с параметром решетки $a = 5.88\text{\AA}$. Упорядоченный характер $L2_1$ -фазы и диффузионный механизм ее образования подтверждается наблюдением на электронно-микроскопических изображениях в сверхструктурных рефлексах антифазных доменов и антифазных границ. На темнопольных изображениях, полученных в сверхструктурных рефлексах 111 форма упорядоченных доменов в плоскости фольги близка к квадратной, размером ~ 5 нм (рисунок 3.20). Нанометровый размер доменов обуславливает высокую плотность антифазных границ. Ширина контраста изображений АФГ почти соизмерима с размером АФД, что демонстрирует эффект размытия АФГ, который нарастает по мере отклонения от стехиометрии [108]. АФД размером ~ 5 нм проявляют термическую устойчивость – при дополнительном низкотемпературном отжиге (для снятия внутренних напряжений в результате закалки) при 323 К в течение 0,5 ч, размер доменов не увеличивается.

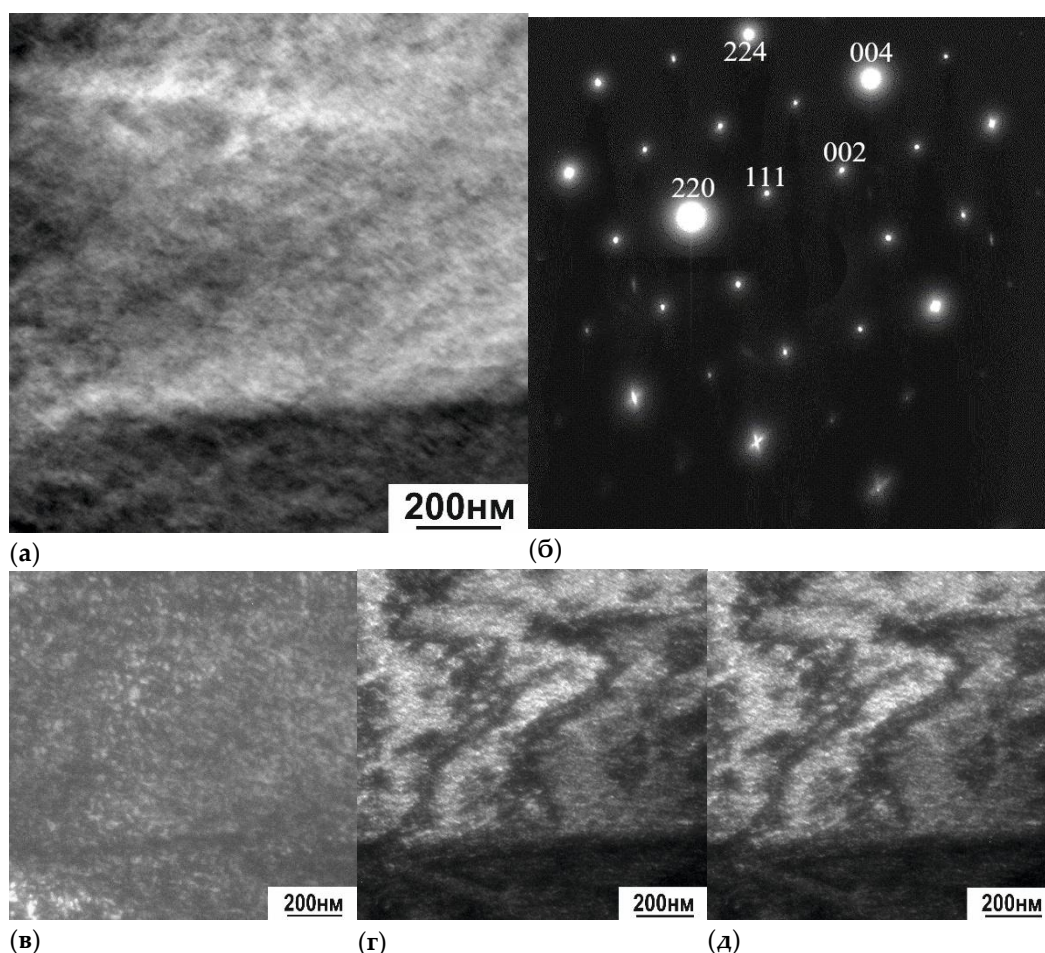


Рисунок 3.20 – Структура сплава $\text{Ni}_{50.7}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{0.3}$ при 300К: а - светлпольное изображение; б - соответствующая электронограмма, ось зоны $[110]$; в - темнопольное изображение, полученное в сверхструктурном рефлексе 111_{L21} ; г - темнопольное изображение, полученное в рефлексе 004_{L21} ; д - темнопольное изображение, полученное рефлексом 220_{L21} .

Контраст от АФД возникает как в сверхструктурных, так и в основных рефлексах, но характер его при этом существенно различается (рисунок 3.20в-д). Это предполагает, что природа контраста обусловлена упорядочением, которое в свою очередь вызывает ряд косвенных эффектов. Наиболее интенсивное диффузное рассеяние в виде диффузных тяжей вдоль $\langle 112 \rangle^*$ наблюдается вблизи фундаментальных отражений типа 004, 220, 224 (рисунок 3.20б). Поэтому на темнопольном изображении, полученном в фундаментальном рефлексе 004, наблюдаются обе системы твидового контраста с характерной для этого состояния длинноволновой компоненты (рисунок 3.20г). Закономерный характер диффузного рассеяния и твидового контраста обусловлен наличием в кристаллах локализованных кооперативных, преимущественно сдвиговых,

смещений атомов, анализ которых подробно рассмотрен в работах В. Г. Пушина [109-111]. Данные явления указывают на то, что исследуемый сплав находится в предпереходном состоянии. Твидовый контраст, рассматриваемый как предпереходный эффект, наблюдался с помощью ПЭМ во многих материалах, включая сплавы с эффектом памяти формы и при тетра-орто переходе в высокотемпературных купратах типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [110].

На рисунке 3.20 показаны изображения, полученные методом ПЭМ в режиме прямого разрешения и соответствующее Фурье преобразование. В рассматриваемой области наблюдается еще один масштабный уровень структурной организации - нанодисперсная доменная структура (рисунок 3.21а) и определяется кристаллическая фаза с межплоскостным расстоянием 0.216 нм, эквивалентным d_{220} упорядоченной $L2_1$ -фазы. Полосчатый контраст, наблюдаемых на рисунке 3.21б, образован проекциями плоскостей $\{220\}$, $d_{220} = 0.216$ нм. Ключевым фактором является масштаб и периодический характер распределения тонкой доменной структуры. Потенциально, эта микрофотография может отвечать и доменной структуре, возникающей при упорядочении, и ранней стадии распада. Характерный масштаб доменной структуры $\sim 2 \times 2$ нм.

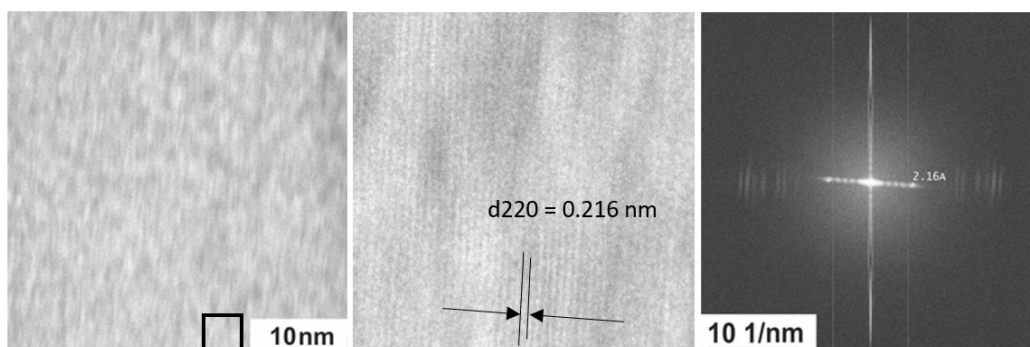


Рисунок 3.21 – Доменная структура в сплаве $\text{Ni}_{50.7}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{0.3}$ (а), изображение доменов в режиме прямого разрешения (б) и соответствующее Фурье преобразование (в), полученные при 300К.

3.2 Физические свойства сплавов $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ и $\text{Ni}_{50,7}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{0,3}$

Анализируемые далее исследования были представлены в [95*-97*, 100*, 112*]. Термическим анализом определены температуры мартенситного превращения, данные ДСК представлены на рисунке 3.22. Закалка привела к повышению температуры прямого и обратного мартенситного превращений, и повлияла на ширину гистерезиса. На термограмме видно, что закалка приводит к понижению температуры Кюри и «сближает» фазовые превращения первого и второго рода, то есть мартенситное превращение и точку Кюри, по сравнению с медленно охлаждённым. Более того, скрытая теплота мартенситного фазового превращения у медленно охлажденного сплава примерно равна таковой для точки Кюри и значительно меньше, чем таковая для мартенситного превращения закалённого сплава. Исходя из этого следует ожидать, что магнитокалорический эффект для закалённого сплава в результате мартенситного превращения будет выше. У всех сплавов пики на термограмме не острые и мартенситное превращение протекает в широком температурном диапазоне (порядка 20–25 К), плавно подходя к точке Кюри, при этом увеличение доли L_{21} смещает пики мартенситного превращения в область более низких.

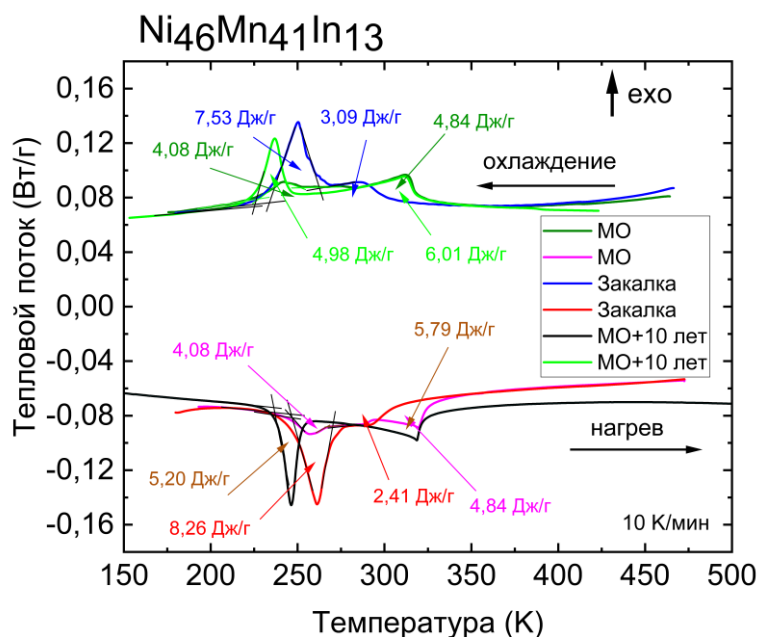


Рисунок 3.22 – Данные ДСК для медленно охлажденного и закалённого сплавов $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$.

В таблице 3 представлены характерные температуры прямого мартенситного (M_s и M_f) и обратного мартенситного (A_s и A_f) превращений, которые определялись методом секущих (рисунок 3.22).

Термогравиметрический анализ уточнил температуру Кюри, и она составила 321 К для медленно охлажденного и 305 К для закалённого, рисунок 3.23.

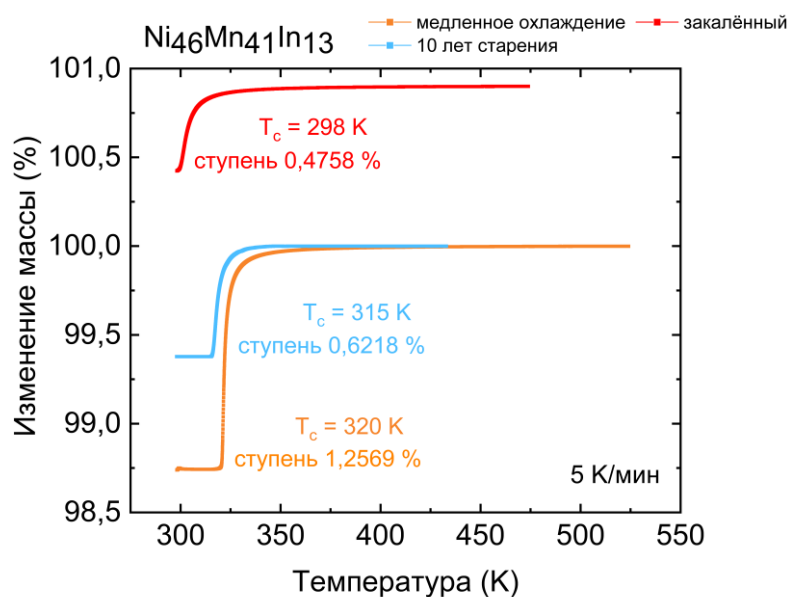


Рисунок 3.23 – Данные ТГА для медленно охлажденного, закалённого и после 10 лет вылёживания сплавов $Ni_{46}Mn_{41}In_{13}$.

Термомеханический анализ демонстрирует линейное изменение КТР вне области мартенситных превращений и резкий скачок в результате мартенситного превращения, гистерезис также наблюдается. При этом КТР в результате МП отличается не сильно (рисунок 3.23, таблица 3).

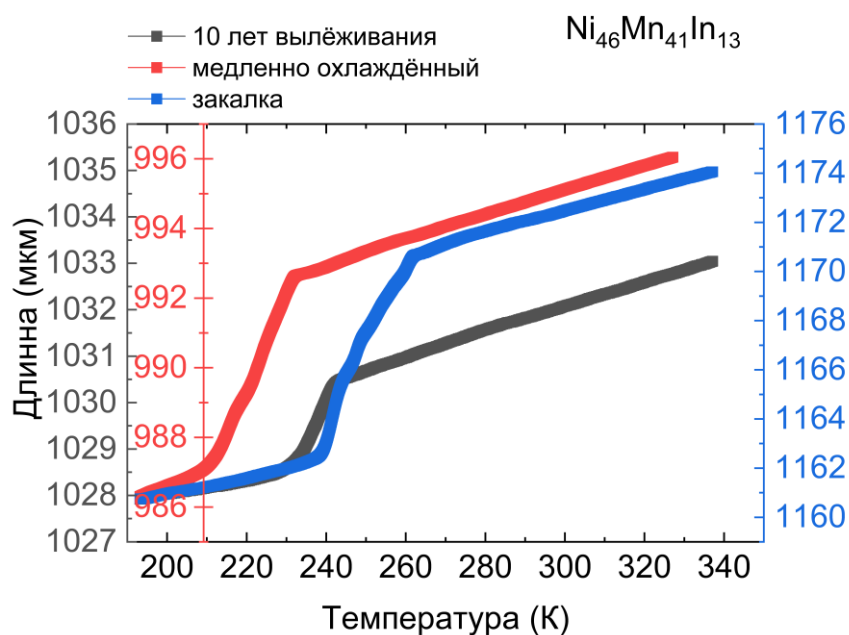


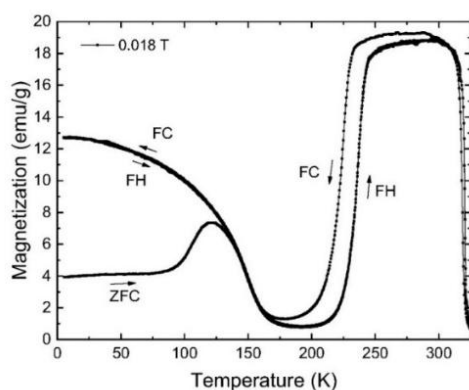
Рисунок 3.24 – Данные ТМА закалённого, медленно охлаждённого и после 10 лет вылёживания сплавов $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$.

Таблица 3 – Характерные температуры сплавов $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ медленно охлаждённого и закаленного.

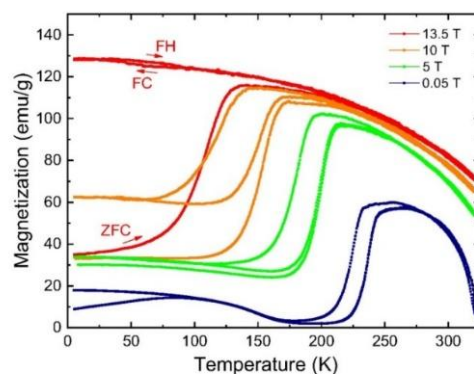
ОБРАБОТКА	A_s , К	A_f , К	M_s , К	M_f , К	T_c , К	λ_m , Дж/г	КТР _{мп} , ppm/К	ΔT_{hys} , К	Модуляция мартенсита
ТО+З	249	272	263	234	298	7,53	187,47	12	10M+14M
ТО+МО	246	266	251	228	320	4	172,93	16,5	10M→14M
ТО+МО+10л	261	269	263	223	315	4,98	190,88	22	14M

С помощью методов ДСК и определения температурных зависимостей намагниченности (результаты представлены на рисунке 3.25) в слабых и сильных магнитных полях определены начальная и конечная температуры прямого (M_s и M_f) и обратного (A_s и A_f) метамгнитоструктурного превращения и температура Кюри (T_c) для сплава после 10 лет вылеживания. Данные намагничивания образца подтверждают наличие метамгнитоструктурного фазового превращения. Исследование намагничиванием в поле 0,018 Тл дают: $M_s = 230$ К, $M_f = 213$ К, $A_s = 226$ К, $A_f = 245$ К, $T_c = 323$ К (рисунок 3.24а). Данные

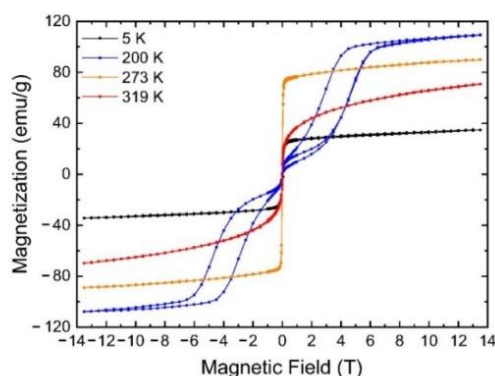
температурной зависимости изополевой намагниченности показывают, что чувствительность материала к магнитному полю составляла $K_{Ms} = 8,9 \text{ К/Тл}$ (рисунок 3.25б), т. е. приложенное внешнее магнитное поле силой 1 Тл, смещает температуру метамангнитоструктурного превращения на 8,9 К в сторону более низких температур. Изополевые зависимости в полях 1–3 Тл приведены на рисунке 3.25г. Изотермические кривые намагничивания в магнитных полях до $\pm 13,5 \text{ Тл}$ с повышением температуры от 5 К, 200 К, 273 К и 319 К показаны на рисунке 3.25в. Видно, что при температуре 5 К в области магнитной фрустрации мартенситная фаза ведет себя как антиферромагнетик, а значение намагниченности соответствует значению режима ZFC при изополевых измерениях (рисунок 3.25б). При температуре 200 К во внешнем магнитном поле наблюдается магнитоиндуцированный метамангнитоструктурный фазовый переход. При приложении магнитного поля ферромагнитный аустенит начинает зарождаться в исходном мартенсите. При увеличении магнитного поля от 0 до 6,5 Тл весь мартенсит переходит в аустенитную фазу, а затем до 13,5 Тл процесс технического намагничивания возникает в ферромагнитном аустените. При снижении магнитного поля до 4,6 Тл, наоборот, начинается мартенситный переход – в ферромагнитном аустените появляется слабо- возможно, антиферромагнитный мартенсит. Стоит отметить, что при втором увеличении магнитного поля в диапазоне от 0 до 4 Тл петля намагничивания проходит выше исходной. Это происходит потому, что при 200 К ранее образованный аустенит не полностью возвращается в мартенсит. При температуре 273 К в материале проявляются ферромагнитные свойства, аустенитная область. При температуре 319 К вблизи температуры Кюри зависимость намагниченности приобретает парамагнитный характер.



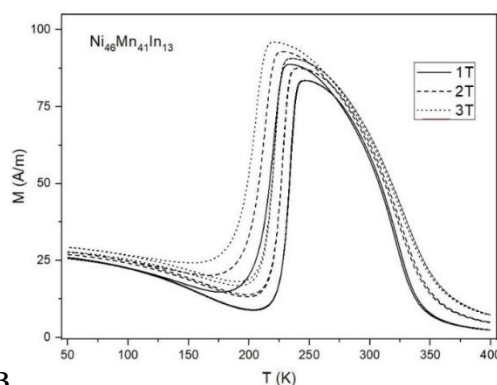
а



б



в



г

Рисунок 3.25 – Зависимость намагниченности образца (M) от температуры (T): (а) – в поле 0,018 Тл; (б) – в полях 0,05, 1, 3,5, 10 и 13,5 Тл; (в) – M от $H(T)$ при температурах 5, 200, 273, 319 К; (г) – M от T в полях 1–3 Тл.

На рисунке 3.26 представлены зависимости магнитокалорического эффекта ΔT_{ad} от температуры в магнитных полях напряженностью 2, 5 и 10 Тл. Видно, что в области температур ниже 160 К наблюдается слабый прямой магнитокалорический эффект в мартенситной фазе. В интервале температур 160–240 К, в районе метамгнитоструктурного фазового перехода мартенсит–аустенит, проявляется обратный магнитокалорический эффект, причем в температурном интервале существования ферромагнитного аустенита наблюдается положительное повышение температуры, то есть обычный, прямой магнитокалорический эффект. Стоит отметить, что увеличение приложенного магнитного поля вызывает сдвиг пик максимальных значений МКЭ в низкотемпературную мартенситную фазу. Полученная зависимость согласуется с данными прямых измерений магнитокалорического эффекта в сплавах

Гейслера системы Ni-Mn-In [113, 114, 115]. А именно, в [115] максимальное значение магнитокалорического эффекта получилось равным $\Delta T_{ad} = -5,5$ К при температуре $T = 219$ К в магнитном поле 8 Тл, $\Delta T_{ad} = -4,2$ К при температуре $T = 212$ К в магнитном поле 10 Тл, полученной в нашей работе. В магнитном поле 5 Тл авторы [100] получили значение $\Delta T_{ad} = -4,8$ К при температуре $T = 224$ К, против $\Delta T_{ad} = -4,1$ К при температуре $T = 222$ К полученных нами.

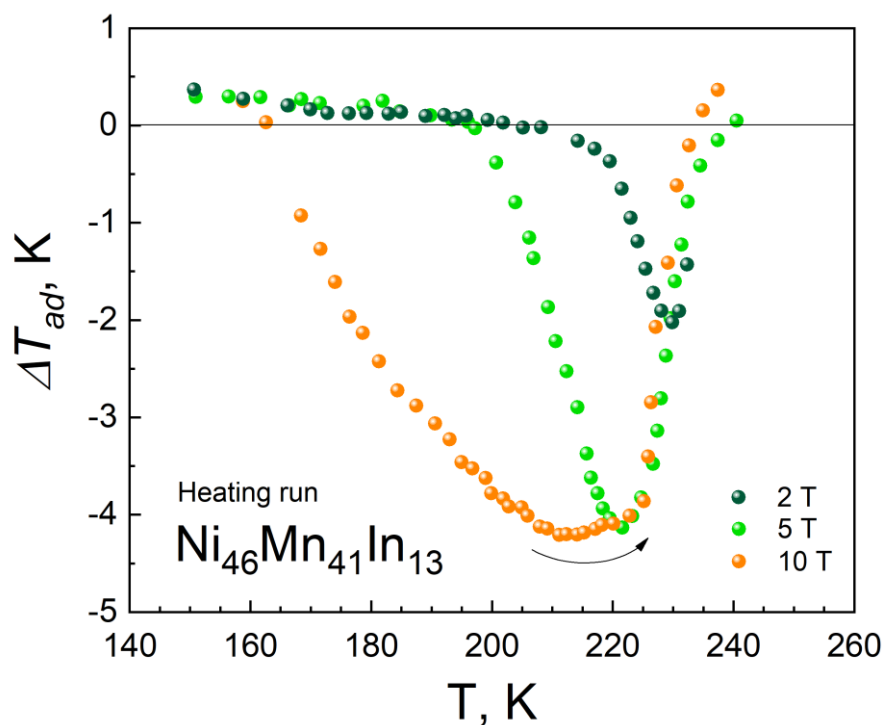
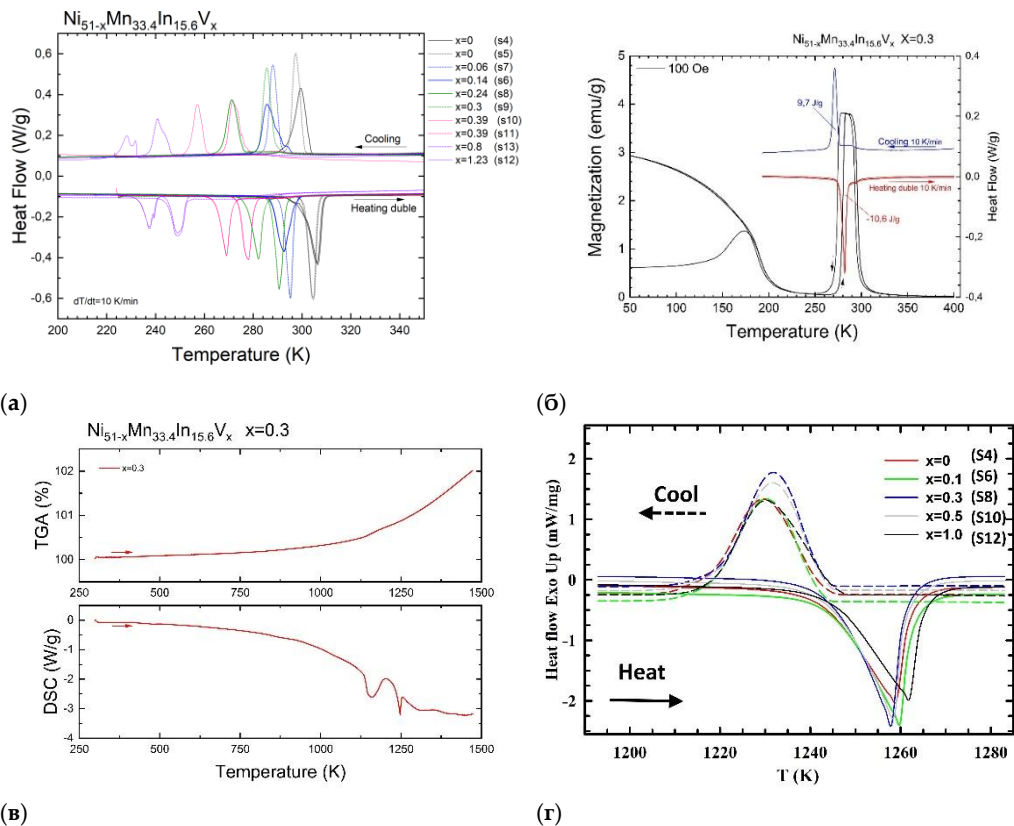


Рисунок 3.26 – Температурная зависимость ΔT_{ad} , полученная при последовательном нагреве образца в магнитных полях 2, 5 и 10 Тл.

Поведение температурной зависимости $\Delta T_{ad}(T)$ в сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в исследуемой области магнитно-индуцированного фазового перехода из антиферромагнитного мартенсита в ферромагнитный аустенит и наличие большого обратного МКЭ может быть из-за существенной разницы в значениях намагниченности $M(T)$ в мартенситной фазе по сравнению с аустенитной фазой. В свою очередь, разницу в намагниченности можно объяснить тем, что в сплавах Гейслера на основе Mn магнитные моменты локализованы преимущественно на атомах Mn и обменное взаимодействие сильно зависит от расстояния Mn–Mn [67]. Поэтому любое изменение конфигураций кристаллической решетки в процессе мартенситного процесса переход может изменить силу обменных

взаимодействий и, как следствие, привести к изменению в магнитных свойствах сплава [83].

На рисунке 3.27 представлены данные ДСК для легированных сплавов, показывающие наличие следующих фазовых переходов: низкотемпературного мартенситного перехода (гистерезис рассчитан по формуле $\Delta T_{hys} = (A_s + A_f - M_s - M_f)/2$) и температуру Кюри $T_c = 298$ К (рисунок 3.27а), фазовый переход типа порядок–беспорядок ($B2-L2_1$) при температуре 1150 К (рисунок 3.27б) и температуру плавления 1260 К (рисунок 3.27в). Наличие мартенситного превращения вблизи 273 К и высокая чувствительность характерных температур метамгнитоструктурного фазового перехода (он же мартенситный) к магнитному полю – смещение характерной температуры метамгнитоструктурного фазового перехода M_s составляет $k_{M_s} = +1$ К/Тл от 0 до 1 Тл и $k_{M_s} = -1.6$ К/Тл от 1 до 3 Тл (рисунок 3.28), предоставляет возможность применения данного сплава в магнито- и термоуправляемых исполнительных элементах микроэлектромеханических систем.



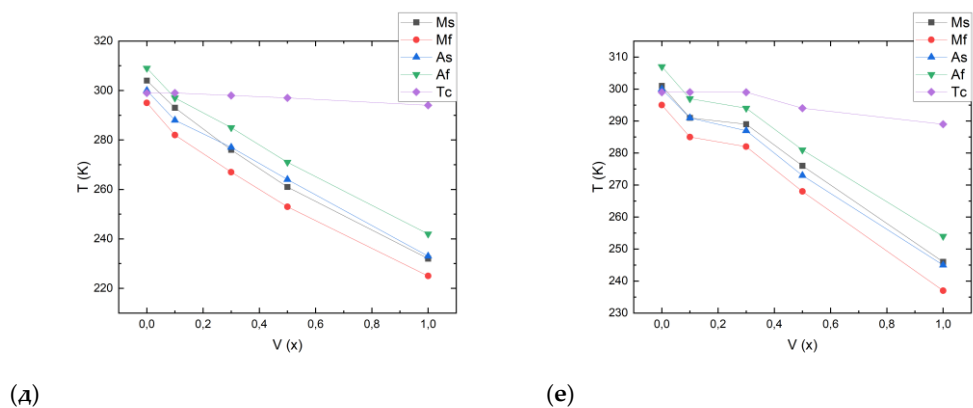


Рисунок 3.27 – (а) Термограммы ДСК сплавов Гейслера состава $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_x$ ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1$); (б) сопоставление данных ДСК и измерений намагниченности для сплава $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_x$ ($x = 0,3$); (в) результаты средне- и высокотемпературного ДСК и ТГА для определения температуры фазового перехода порядок–беспорядок (B2-L2_1) в сплаве $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_x$ ($x = 0,3$); (г) кривые высокотемпературного ДСК, демонстрирующие температуры плавления и кристаллизации; (д) зависимость характеристических температур мартенситного превращения и температуры Кюри от степени легирования ванадием для образцов 1, 3, 5, 7 и 8; (е) зависимость характеристических температур мартенситного превращения и температуры Кюри от степени легирования ванадием для образцов 2, 4, 6, 8 и 10.

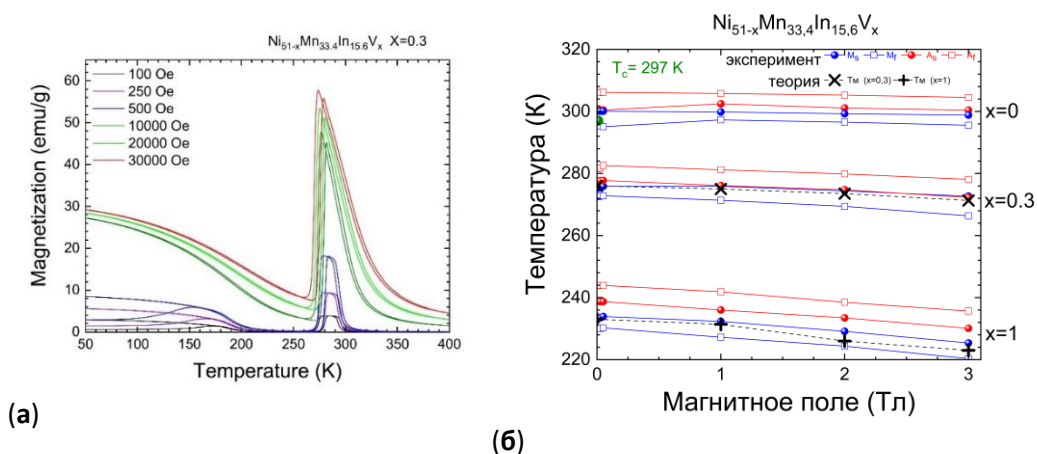


Рисунок 3.28 – (а) Полевая зависимость намагниченности сплава 8 ($x = 0,3$); (б) сдвиг температур прямого и обратного мартенситного превращения. Значения полей и составы указаны на рисунках.

Синтезированные нами образцы $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_x$ ($x=0, 0.3, 1$) продемонстрировали следующие параметры ММСФП (рисунок 3.28б). При прикладывании магнитного поля от 0 Тл до 3 Тл наблюдается понижение

характерных температур ММСФП только для легированных ванадием образцов. Выше 1 Тл смещение температуры начала мартенситного превращения k_{Ms} равно -0,5 К/Тл, -1,6 К/Тл, -3,5 К/Тл, соответственно, а температурные гистерезисы ΔT_{hys} равны 5,6 К, 5,0 К, 9,1 К, с увеличением ширины около 0 К/Тл, 0,33 К/Тл, 0,45 К/Тл. Смещение температур мартенситного превращения качественно сходится с уравнением Клапейрона-Клаузиуса: $\Delta T/T = \Delta M / \lambda$, где ΔT — изменение температуры фазового перехода при изменении магнитного поля на величину H ; ΔM — изменение магнитного момента образца при переходе из одной фазы в другую; λ — энтальпия ФП ($T\Delta S$); T — температура ФП. Подставив в уравнение Клапейрона-Клаузиуса необходимые величины, получены качественное согласие экспериментальных данных и теоретических предсказаний, рисунок 3.28(б) чёрные пунктирные линии.

Таким образом, мы ожидаем осуществление обратимого магнитоиндуцированного ММСФП в магнитном поле 5 Тл. Данные характеристики зависят от скорости нагрева и охлаждения при термоманитном анализе методом вибрационного магнитометра и не так сильно подвержены кинетическим эффектам при измерениях на СКВИД-магнитометре.

Выводы к 3 главе

В результате проведенных исследований было установлено, что закалка от температуры выше температуры упорядочения $B2 \rightarrow L2_1$ увеличивает скрытую теплоту ТМП, по сравнению с медленно охлаждённым сплавом, то есть потенциально уменьшает значение МКЭ. Показано, что скорость охлаждения влияет как на температуру Кюри и для закалённого сплава она ниже, чем для медленно охлаждённого, так и на температуры прямого и обратного ТМП. Ширина гистерезиса увеличивается с увеличением доли $L2_1$ для исследованных термообработок.

И в результате закалки, и медленного охлаждения тонкая структура аустенита нестехиометрического сплава Ni-Mn-In представляет собой смесь твёрдых растворов ($B2+L2_1$) в разных соотношениях. Основные дифракционные

пятна хорошо индексируются кубической ячейкой с параметром решетки $a=5.99\text{\AA}$ для $L2_1$. Все сплавы демонстрируют мартенситное превращение из аустенита в 10М и 14М модулированные структуры.

Увеличение скорости охлаждения сплавов системы Ni-Mn-In (с содержанием In $10 < x \leq 16\%$) от температуры выше температуры упорядочения $B2 \rightarrow L2_1$ приводит к подавлению распада твердого раствора аустенита и, соответственно, к увеличению плотности АФГ. Сплав после закалки находился в аустенит – мартенситном ($L2_1/B2 + 10М$ и $14М$) состоянии до температуры 110 К. Более полное атомное упорядочение структуры по типу $L2_1$ в медленно охлажденном сплаве привело к уменьшению плотности АФГ и появлению температурного интервала перехода (160–150К) с двухступенчатым превращением $L2_1/B2 \rightarrow 10М \rightarrow 14М$.

Наблюдения морфологии $L2_1$ высокоупорядоченной фазы показали, что после гомогенизационного отжига и закалки (в том числе и для сплава, легированного ванадием) сформировалась структура из $B2$ и $L2_1$ когерентных, упорядоченных областей, однородно распределённых по объёму материала. Области $L2_1$ имеют равно-осную форму с размером примерно 1 нм. Микроструктура после естественного охлаждения в печи также состоит из $B2$ и $L2_1$ когерентных, упорядоченных областей, но с ярковыраженным твидовым контрастом со склонностью к послойному выстраиванию $B2$ и $L2_1$ областей. После десятилетнего вылёживания формируются огранённые области (размером примерно 100×100 нм), внутри которых реализуется тенденция к выстраиванию $B2$ и $L2_1$ в послойную структуру.

4 МЕТАМАГНИТОСТРУКТУРНОЕ ТЕРМОУПРУГОЕ МАРТЕНСИТНОЕ ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni-Mn-In(V)

4.1 Влияние структуры аустенита на метамагнитоструктурное термоупругое мартенситное превращение

Анализируемые далее исследования были представлены в [95*–97*, 100*].

Закаленный сплав $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$. По данным ПЭМ при температурах 120–160K закаленный сплав $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ находится в двухфазном аустенит-мартенситном состоянии (рисунок 4.1). На рисунке 4.1а показано изображение ПЭМ, полученное при 160K и иллюстрирующее, на первый взгляд, появление игольчатого мартенсита. На светлопольном изображении при большем увеличении (рисунок 4.1б) можно выделить две области, отмеченные I и II, дифракционные картины от которых приведены на рисунках 4.1в, г соответственно. На дифракционной картине, полученной от области I (рисунок 4.1в), наблюдаются диффузные тяжи между основными рефлексами и экстрарефлексы в положениях $1/5\langle 220 \rangle^*L_{21}$, по направлениям $\langle 110 \rangle^*L_{21}$ (указаны стрелками). Экстрарефлексы такого типа предполагают формирование модулированной структуры мартенсита 10M. Но вместо двойников, область I характеризуется твидовым контрастом вследствие образования нанодоменной структуры, состоящей из остаточного аустенита и мартенсита ($L_{21}/B2+10M$) или наблюдаемая структура соответствует предмартенситному состоянию, так как присутствуют характерные для такого состояния эффекты диффузного рассеяния вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ на дифракционной картине. В области II наблюдается контраст в виде системы полос, который можно соотнести с предмартенситным состоянием к тонкодвойниковой структуре длинопериодного мартенсита 14M. Одна из систем полос перпендикулярна направлению расщепления основных рефлексов при появлении сателлитов и параллельна одному из семейств плоскостей типа $\{110\}L_{21}$. У дальних рефлексов выявляются экстрарефлексы в положениях $1/7\langle 220 \rangle^*L_{21}$ (рисунок

4.1г, указаны стрелками), что предполагает формирование модулированной структуры 14М. Кроме того, отсутствие двойникования может быть связано с тем, что мартенситный переход наблюдается на очень ранней предмартенситной стадии, когда появление двойников в качестве механизма снятия напряжений еще не возникло. Таким образом, анализ дифракционных картин при температурах 120–160К показывает предмартенситное нанодоменное аустенит – мартенситное (10М и 14М) состояние. На темнопольных изображениях (рисунок 4.2) видно, что в основных структурных рефлексах, принадлежащих аустенитной фазе, на электронограмме от области I сосуществования аустенита с 10М мартенситом (рисунки 4.1.2б, в) горят АФГ высокой плотности. Эти области перемежаются пластинами II сосуществования аустенита с 14М мартенситом (рисунок 4.2г), которые горят в экстрарефлексах, соответствующих 14М мартенситу (экстрарефлексы обведены кружком на электронограмме на рисунке 4.1г). На темнопольном изображении выявляется тонкая полосчатая структура внутри пластин II. Направления проекций нормалей к тонкому полосчатому контрасту параллельны направлению расщепления рефлексов $\langle 220 \rangle^* L2_1$ на микродифракционной картине.

На темнопольных изображениях интересно выглядит область раздела между пластинами I и II – чистая и ровная. Толщина этой области, когда светятся пластины I (темнопольное изображение в соответствующем рефлексе), составляет ~100 нм, а когда пластины II, толщина почти в три раза меньше. Причем, области перекрываются на темнопольных изображениях, то есть дифракционные эффекты, относящиеся к структуре области, принадлежат и пластине I, и пластине II.

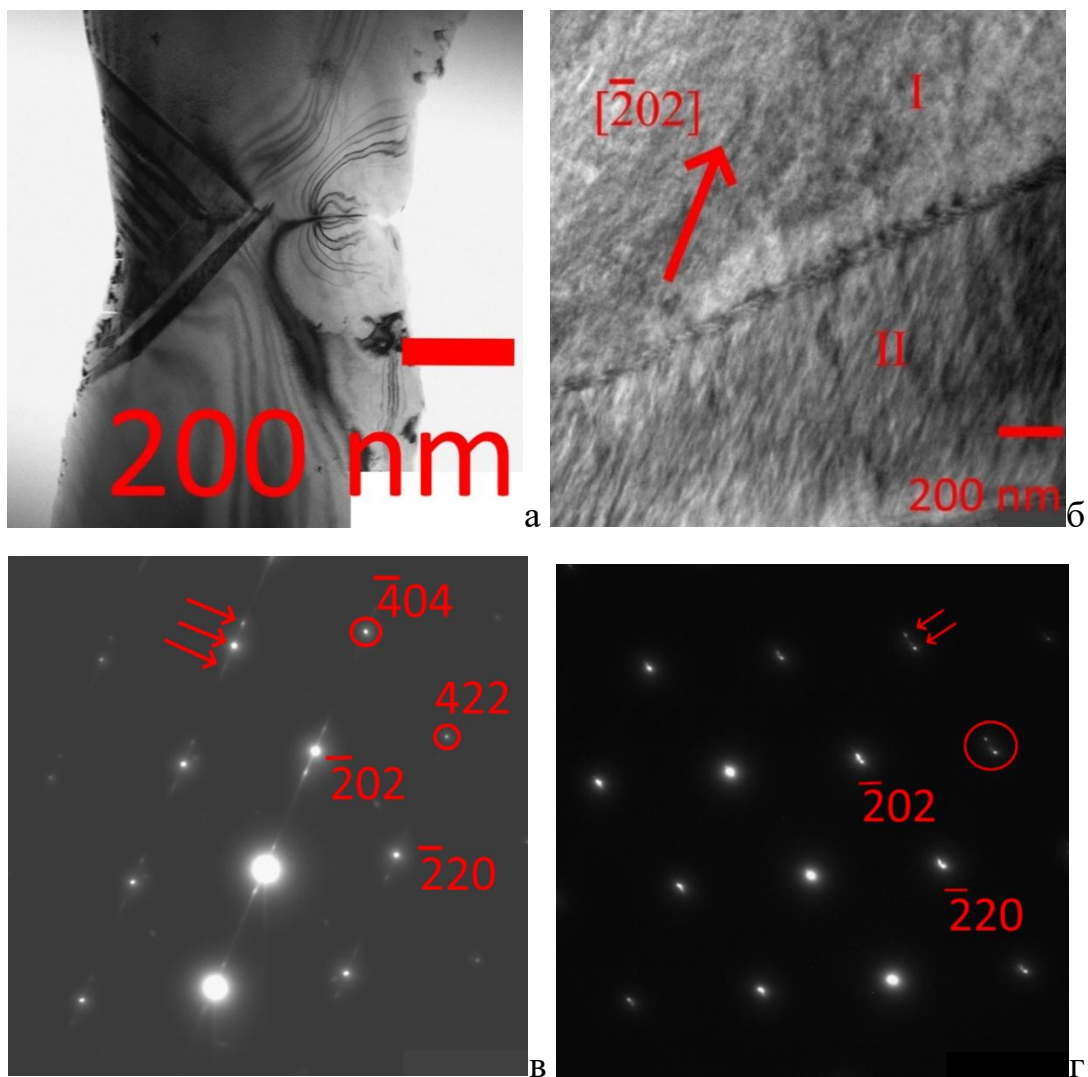
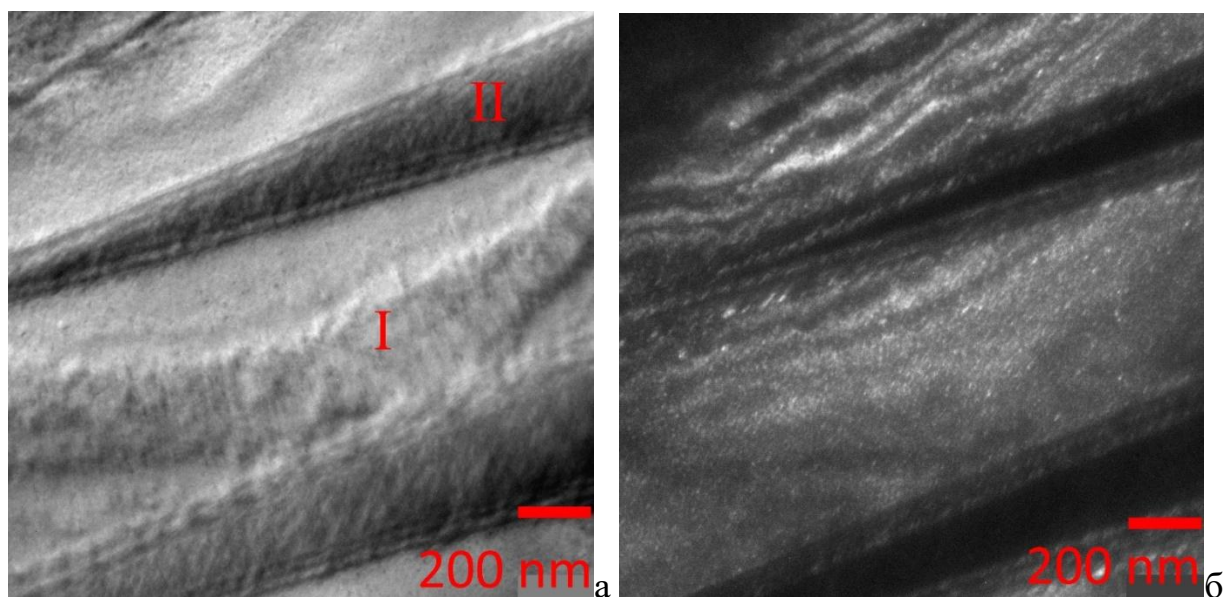


Рисунок 4.1 – Микроструктура закаленного сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$: а, б – светлопольные изображения при 160К и 120К; в, г – электронограммы с осью зоны $[111]_{\text{L21}}$ от областей I и II соответственно.



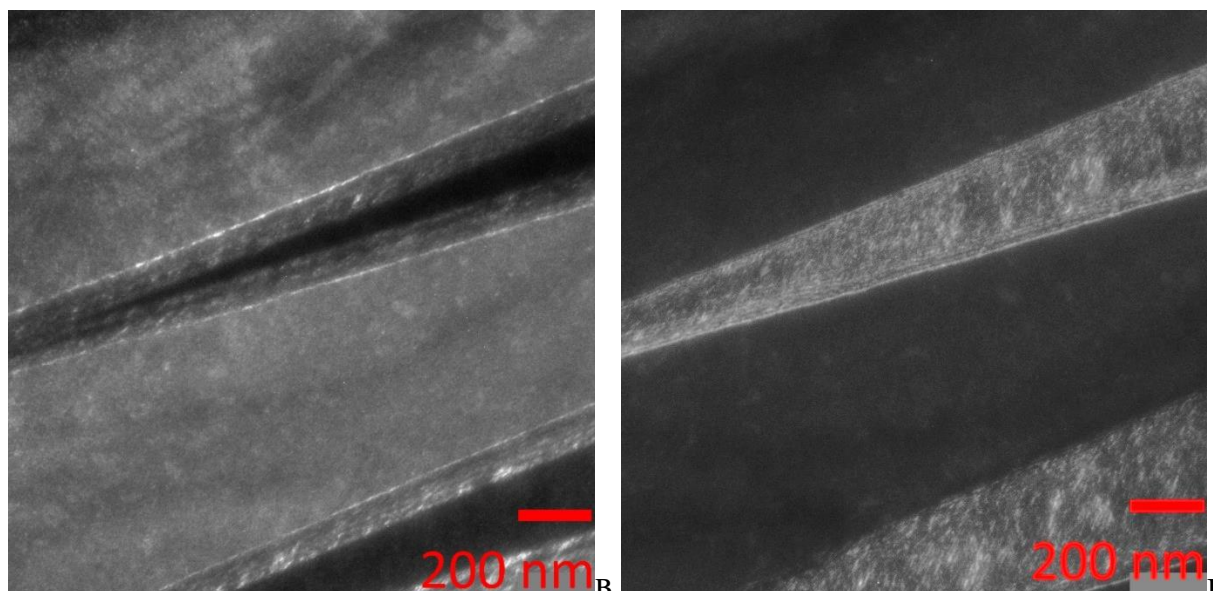


Рисунок 4.2 – Микроструктура закаленного сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$: а – светлопольное изображение при 120 К; б, в – темнопольные изображения в рефлексах -404 и -422 , указанных кружками на электронограмме рисунка 4.1в; г – темнопольное изображение в двойном рефлексе, указанном на электронограмме рисунка 4.1г.

Медленно охлажденный сплав $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$. Эксперименты по охлаждению *in-situ* медленно охлажденного сплава показали последовательность образования мартенсита. У медленно охлаждённого сплава при понижении температуры до 160К мартенситное превращение идет с образованием модулированного мартенсита 10М ($\text{L2}_1/\text{B2} \rightarrow 10\text{M}$). На рисунке 4.3а представлено светлопольное изображение, показывающее микроструктуру внутри мартенситной пластины (в центре рисунка). На соответствующей дифракционной картине (рисунок 4.3б) наблюдаются сверхструктурные рефлексы, характерные для мартенсита 10М, когда два основных пятна разделены четырьмя сателлитными пятнами. Тонкая структура 10М мартенситной области становится видимой в результате визуализации контраста от множества параллельных дефектов упаковки, которые является своего рода дополнительным сдвигом, чтобы приспособиться к превращению и добиться образования инвариантной плоскости между аустенитом и мартенситом. На высокую плотность дефектов упаковки указывает также диффузный характер сверхструктурных рефлексов.

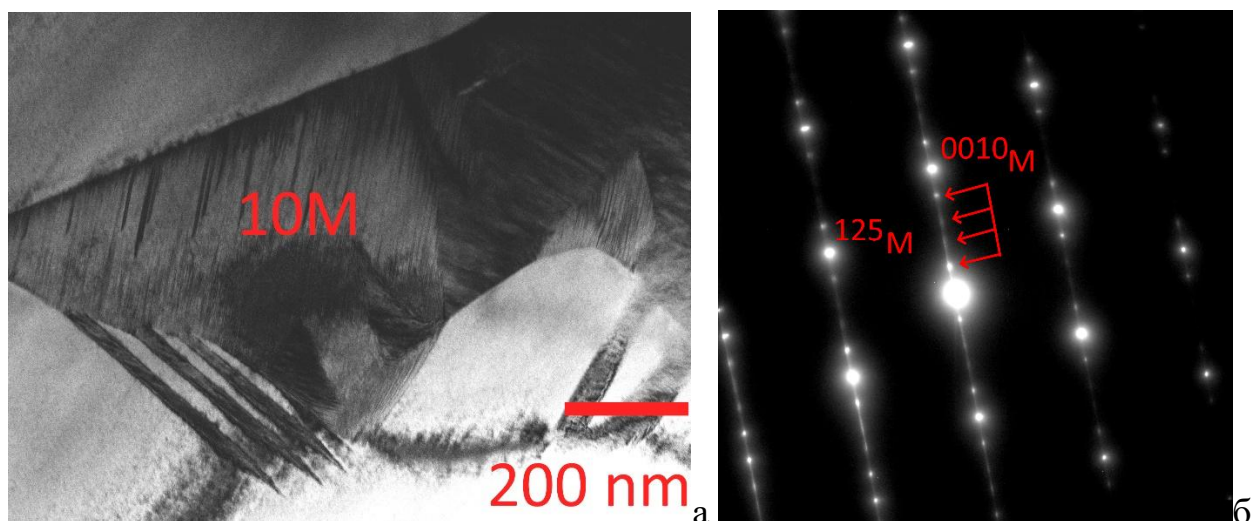


Рисунок 4.3 – Микроструктура медленно охлаждённого сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{In}_{15}$: а – светопольное изображение при 160К; б – электронограмма с осью зоны $[111]_{\text{L21}}$ от области 10М.

In-situ понижение температуры до 150 К в колонне микроскопа привело к межмартенситному ФП $10\text{M} \rightarrow 14\text{M}$. Анализ дифракционных картин, полученных от тонкой фольги при 120 К, выявил разнообразные структуры. Можно выделить, по крайней мере, три различных структурно-фазовых области, показанные на рисунке 4.4 вместе с соответствующими дифракционными картинками. Одновременное появление различных структур в тонких пленках или фольгах в сравнение с объемной структурой – явление, связанное с тем, что мартенситное превращение сильно зависит от размерных эффектов, то есть от соотношения объёмной и поверхностной энергий, и полностью подавляется при толщине пластины менее 50 нм. На области рисунка 4.4 (в тонкой части, правый круг) наблюдается твидовый контраст с характерным диффузным рассеянием на дифракционной картине в виде диффузных тяжей ($\text{L2}_1/\text{B2}$). Область, которая находится левее (центральный круг), содержит смесь кубического аустенита и 14М мартенсита ($\text{L2}_1/\text{B2} + 14\text{M}$). В самой левой области вглубь фольги (в самой толстой части, левый круг) образуется многослойный 14М мартенсит, ориентационные соотношения между высокотемпературной L2_1 фазой и мартенситом 14М: $(001)_{14\text{M}} \parallel (110)_{\text{L21}}$. Понижение температуры *in-situ* медленно охлаждённого сплава до температуры 150 К привело к тому, что области мартенсита 10М, испытали термоупругое мартенситное превращение (ТМП) в

мартенсит 14М. Микродифракционные картины, полученные от мартенсита 14М (рисунок 4.5), содержат ряды экстрарефлексов типа $1/7\langle 220 \rangle^*$ вдоль направлений $\langle 110 \rangle^* L_{21}$. На темнопольном изображении (рисунок 4.5в), снятом в двух экстрарефлексах кристалла 14М (отмечены кружком на рисунке 4.5б), видна не выявляющаяся на светлопольном изображении тонкая полосчатая структура внутри пластин. Направления проекций нормалей к тонкому полосчатому контрасту, параллельны направлению $[0014]_M$ на микродифракционной картине. Таким образом, первоначально однофазный при комнатной температуре сплав, упорядоченный по типу $L_{21}/B2$, испытывает двухступенчатое аустенит-мартенсит-мартенситное превращение $L_{21}/B2 \rightarrow 10M \rightarrow 14M$, поскольку его микродифракционные картины содержат дополнительные экстрарефлексы типа $1/5\langle 220 \rangle^* L_{21}$ и $1/7\langle 220 \rangle^* L_{21}$.

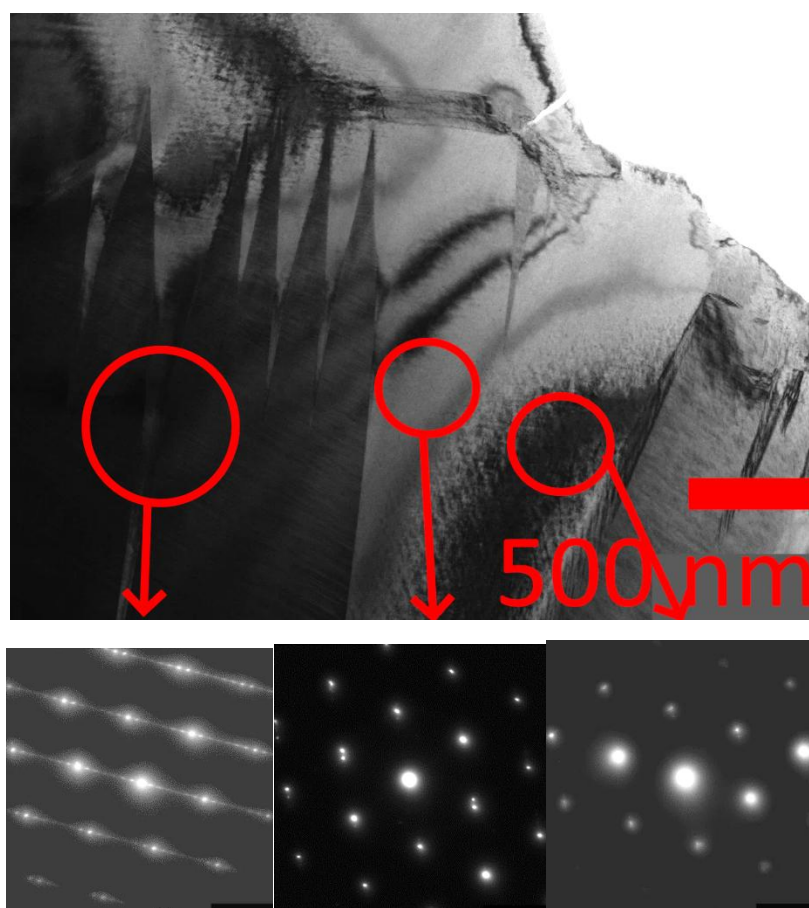


Рисунок 4.4 – Светлопольное изображение микроструктуры медленно охлажденного сплава $Ni_{45}Mn_{40}In_{15}$, полученное при 120 К и электронограммы с осью зоны $[111]_{L_{21}}$ от указанных областей.

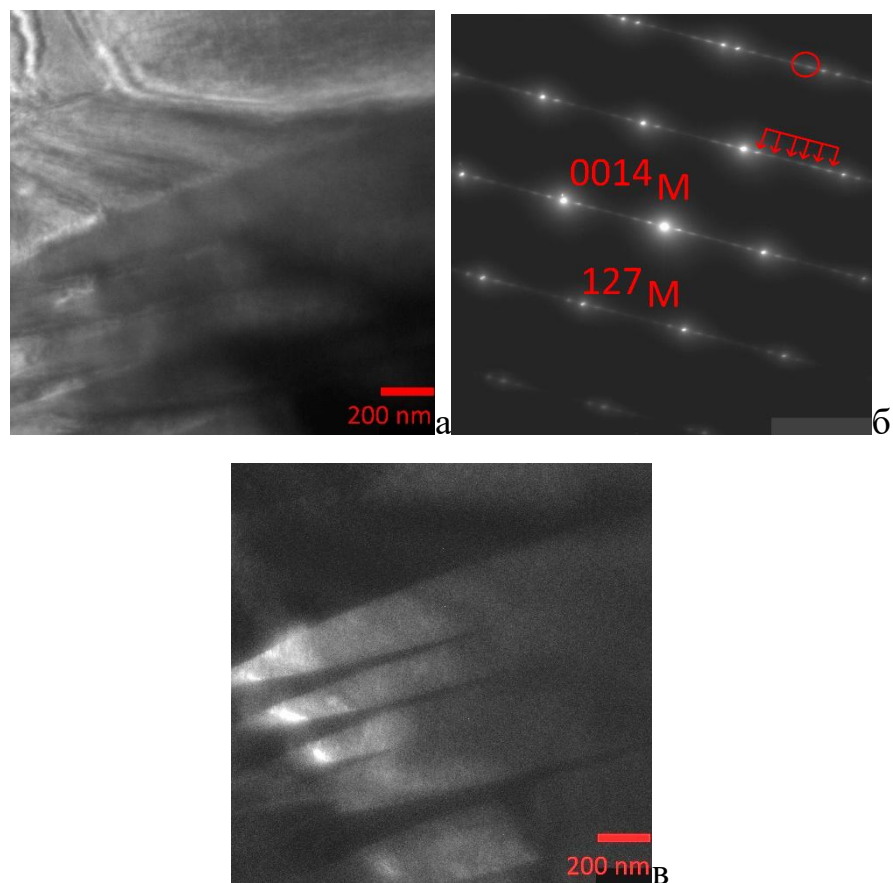


Рисунок 4.5 – Светлопольное (а), с соответствующей микроэлектроннограммой с осью зоны $[111]_{L21}$ (б) и темнопольное ПЭМ-изображение в отмеченных кружком на электронограмме экстрарефлексах (в) медленно охлаждённого сплава $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{In}_{15}$. Наблюдения при 150 К.

Из приведенных выше данных просвечивающей электронной микроскопии видно, что межмартенситное превращение $10\text{M} \rightarrow 14\text{M}$ практически не приводит к изменению кристаллографической ориентации мартенситных областей. На электронограммах, полученных от 10M и 14M мартенситов наблюдается только изменение длиннопериодной модуляции укладки базисных плоскостей. Поэтому в измерениях физических свойств эти межмартенситные превращения могут не отражаться и проявляться только методом ПЭМ, что делает интересными исследования эволюции модулированных структур вблизи межмартенситного перехода.

Сплав $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$, 10 лет вылеживания при комнатной температуре. Наблюдаемые особенности тонкой структуры клинообразной фольги сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ показали, что мартенситное превращение блокируется на расстоянии примерно 600 нм от края образца при толщине пластины менее 50

нм, где образование мартенситной структуры не происходит даже при температуре жидкого азота. Этот размерный эффект, продемонстрированный на рисунке 4.6а, предоставил возможность наблюдать границу раздела аустенит – мартенсит в сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ (рисунки 4.6б-г). Граница не является резкой и представляет собой довольно широкий переходный слой шириной ~ 150 нм. Такая размытость свидетельствует о высоком уровне напряжений, особенно со стороны аустенита. Можно проследить, как меняется полосчатый контраст при переходе от аустенита (правый верхний угол) к мартенситу (левый нижний угол) через переходный слой. Из двух направлений тонкого полосчатого контраста аустенита сначала остается только одно направление с такой же периодичностью, а затем, расстояние между полосками увеличивается и на стороне мартенсита наблюдается грубый черно белый полосчатый контраст.

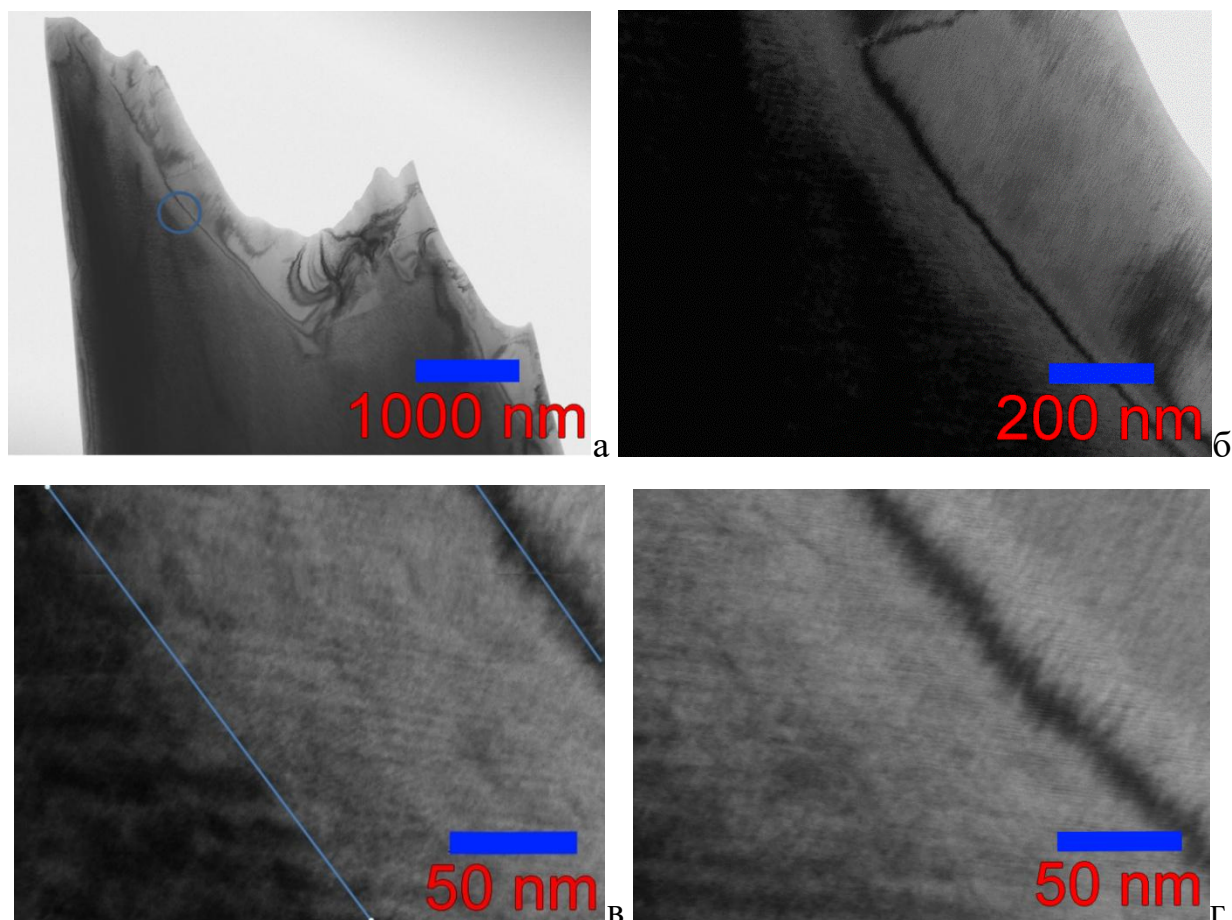


Рисунок 4.6 – Граница А-М (100К) при разных увеличениях (верхний правый угол – аустенит, нижний левый угол – мартенсит), светлопольные изображения.

Были получены электронограммы, принадлежащие области аустенита, области мартенсита и непосредственно границе раздела (обозначены на рисунке 4.7а). На рисунке 4.7б сведены вместе два набора отражений. На электронограмму, полученную от области мартенсита, наложены отражения с электронограммы аустенита с осью зоны $[110]_{L2}$. Из объединенных аустенит–мартенсит дифракционных картин видно, что по мере превращения, все отражения фазы $L2_1$ (рефлексы типа (220), (002), (004) и (224)), кроме сверхструктурных (111), расщепляются в направлении одного из двух тяжёлых диффузного рассеяния около рефлексов типа (004), (224) и (444). При этом соответствующие плоскости $L2_1$ фазы переходят в плоскости мартенсита. Появление на электронограммах экстрарефлексов на расстояниях, составляющих $1/7$ от расстояния между основными структурными рефлексами, характеризует мартенситную фазу, как длиннопериодную $14M$, и мартенситное превращение происходит по типу $L2_1 \rightarrow 14M$. Полосчатость на светлопольных изображениях мартенсита перпендикулярна направлению расщепления рефлексов на электронограммах. У отражений, принадлежащих аустенитной фазе, упорядоченной по типу B2 (на рисунок 4.7б – это обведенные красными кружками рефлексы типа (110) и (020) с двумя сателлитами), при приближении к границе раздела аустенит-мартенсит, сначала пропадает один из тройки рефлексов, затем они все гаснут. Это предполагает, что эти отражения все-таки принадлежат фазе с другим типом упорядочения, а не вторичным фазам или оксидам марганца и никеля.

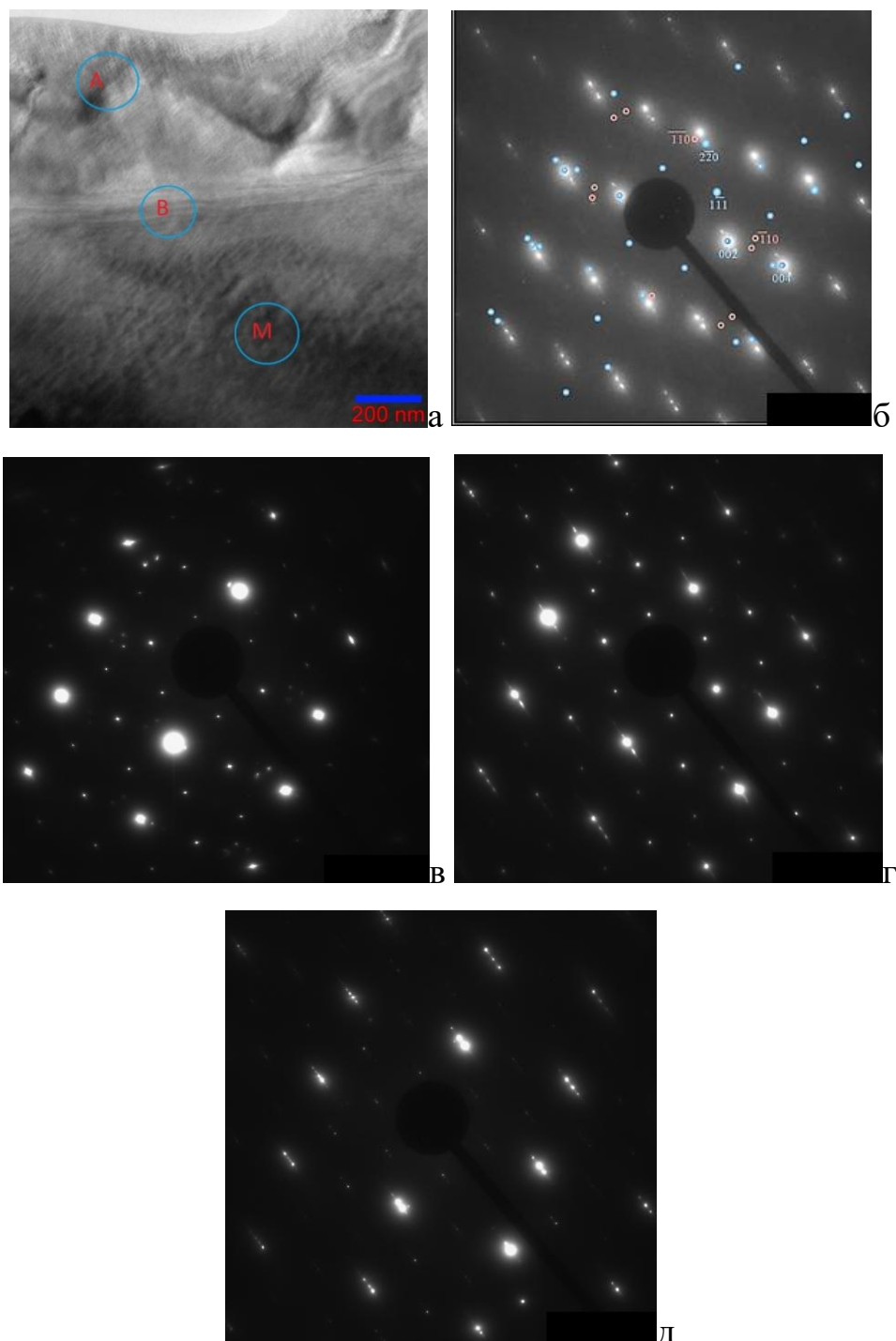


Рисунок 4.7 – Структуры сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ на границе А-М при 215К: светлопольное изображение (а), объединенная аустенит – мартенсит электронограмма (б), электронограммы от области аустенита (в), границы А-М (г) и мартенсита (д). Ось зоны $[110]_{\text{L21}}$.

На рисунке 4.8а показана электронограмма структуры аустенита с осью зоны $[001]_{\text{L21}}$ и электронограмма структуры мартенсита, имеющая модулированную решетку с периодичностью семь плоскостей, вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{L21}}$ (рисунок 4.8б), соответствующую 14М. При этом структура

мартенсита имеет форму пластин с внутренней полосчатой структурой (рисунок 4.8в). Полосчатость на темнопольных изображениях мартенсита перпендикулярна направлению расщепления рефлексов на электронограммах.

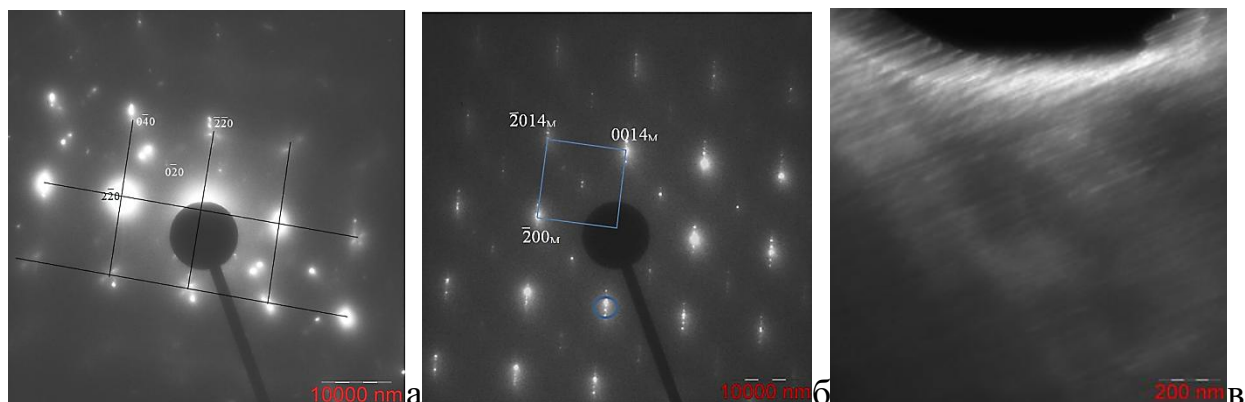


Рисунок 4.8 – Структура сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ при 208K: а – электронограмма структуры аустенита, ось зоны $[001]_{L21}$; б – электронограмма структуры мартенсита, ось зоны $[0\bar{1}0]_{14M}$; в – тонкая структура мартенсита, темнопольное изображение в рефлексе $(00\bar{1}4)_M$ (обведен кружком).

Появление такого разнообразия структур, очевидно, предполагает, что кристаллическая структура мартенситной фазы будет сильно зависеть от степени упорядочения аустенитной фазы. Кроме того, по-видимому, сосуществование в аустените областей $L2_1$ и $B2$ приводит к невозможности полного мартенситного превращения во всем объеме материала, так как в неоднородной по микроструктуре среде распространение мартенсита затруднено.

Легирование ванадием. Светлопольные и темнопольные изображения и соответствующие микроэлектронограммы закаленного сплава $\text{Ni}_{50.7}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{0.3}$ в мартенситном состоянии приведены на рисунке 4.9. Морфология микроструктуры представлена пакетами пластинчатых тонкодвойникованных кристаллов мартенсита. Экстрарефлексы, расположенные на расстоянии $1/6$ между основными отражениями, свидетельствуют о многослойности их решетки по типу $6M$ (рисунок 4.9б). Также наблюдаются сателлиты в положениях $1/5$ и $1/7$ между отражениями, что предполагает существование других модулированных структур ($10M$ и $14M$).

Такая нерегулярность объясняет удлинение сателлитов и диффузные полосы на дифракционных картинах.

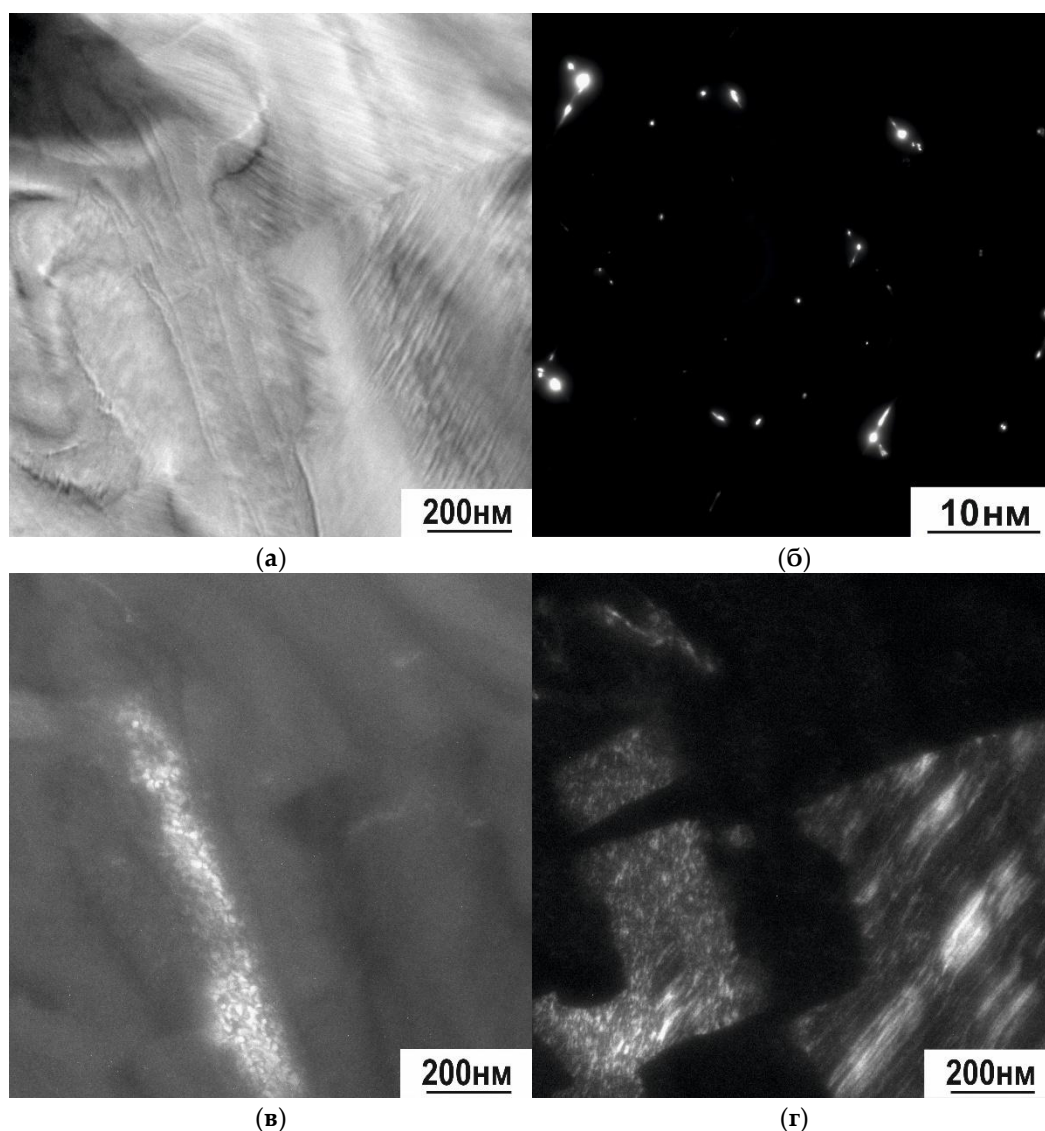
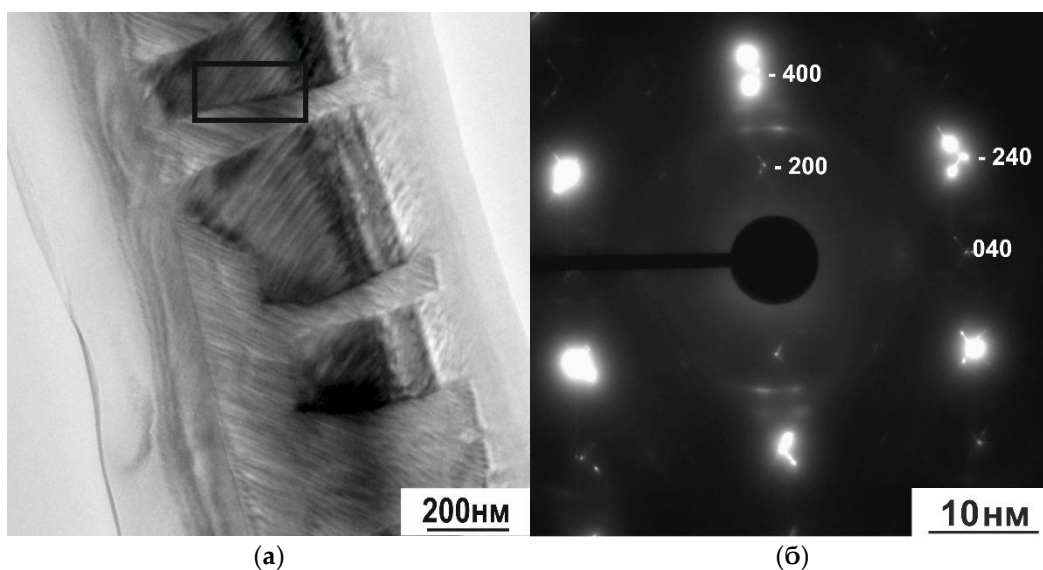


Рисунок 4.9 – Структура сплава $\text{Ni}_{50.7}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{0.3}$ при 113К: а – светлопольное изображение; б – соответствующая электронограмма, ось зоны $[110]_{\text{L21}}$; в – темнопольное изображение в рефлексе 111_{L21} ; г – темнопольное изображение в выделенном рефлексе.

Дифракционная картина на рисунке 4.9б получена от области с двумя наборами микродвойников, которые повернуты относительно друг друга примерно на 80° , что указывает на ориентационную взаимосвязь между двумя вариантами мартенсита (правая часть рисунка 4.9а). По крайней мере, до температуры 113К, данный сплав находится в двухфазном состоянии. Из расшифровки электронограмм и анализа темнопольных изображений следует,

что светлая область на рисунке 4.9в (темнопольное изображение получено в сверхструктурном рефлексе 111_{L21}) представляет собой остаточный аустенит, упорядоченный по типу $L2_1$, а полосчатый контраст (правая нижняя часть рисунка 4.9г) принадлежит 6М-фазе.

Рассмотрим микроструктурные особенности, связанные с образованием мартенситных вариантов, используя участок с другой ориентацией оси зоны, направлением $\langle 001 \rangle$, нормальным к поверхности фольги (рисунок 4.10). Светло- и темнопольные микрофотографии представлены на рисунках 4.10а, в-д, соответствующая микродифракционная картина на рисунке 4.10б. Анализ микрофотографий и микродифракционных картин позволил установить, что мартенсит исследованного сплава состоит из пакетов попарно двойникованных параллельных пластин с плоскими границами габитусов, близкими $\{110\}_{L21}$, и тонкими вторичными двойниками внутри них с взаимно ортогональной ориентацией в соседних пластинах. Наличие в структуре мартенсита пакетов двойников разного масштаба, является следствием механизма аккомодационного двойникования и образования длиннопериодных сдвиговых мартенситных фаз. Такой подход описывается адаптивной концепцией, предложенной в работе Khachaturyan A.G. [116] и развитой в работах [117, 118]. Предполагается, что несоответствие решетки, образовавшееся на плоскости габитуса, может быть компенсировано образованием нанодвойника мартенсита.



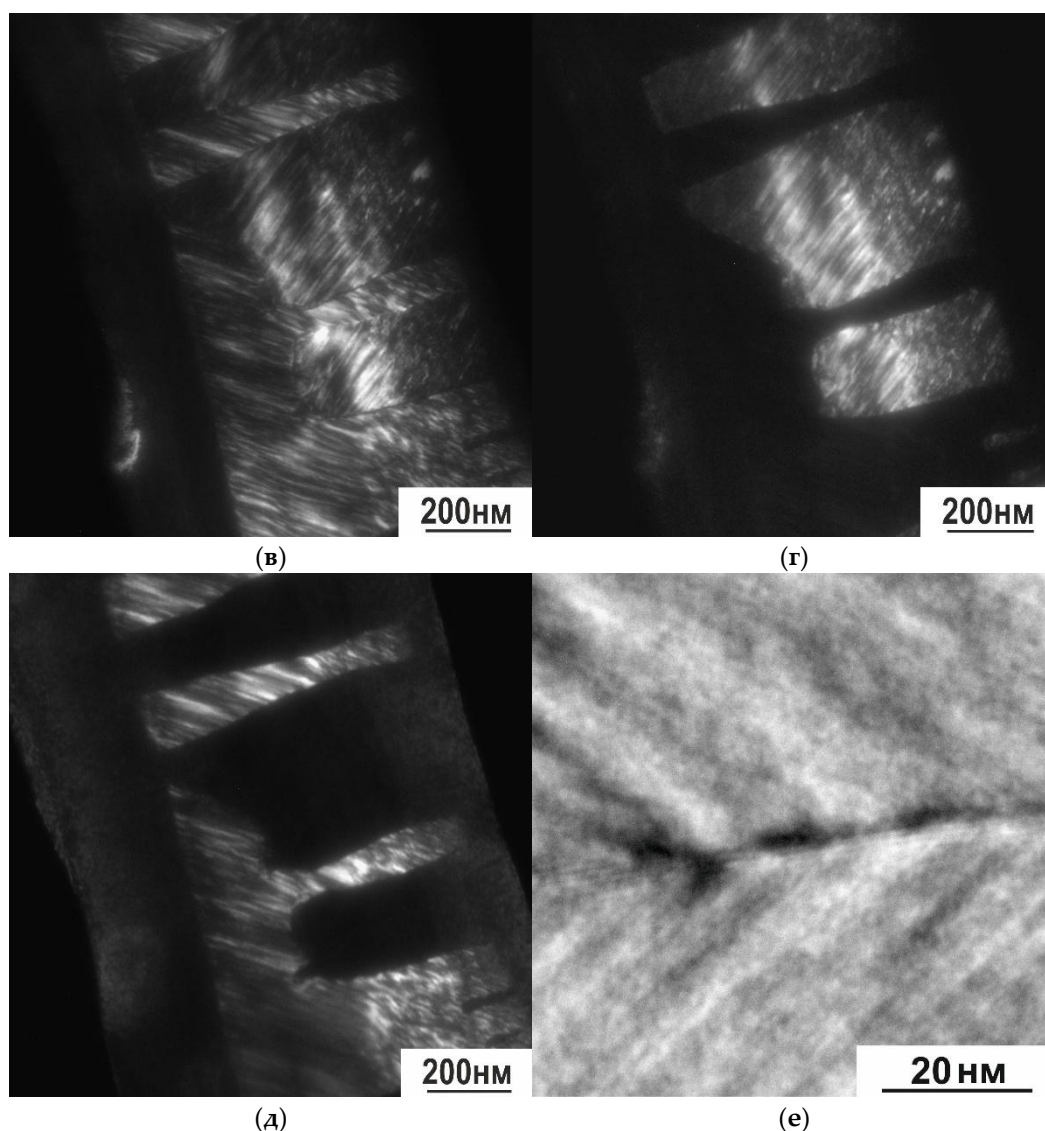


Рисунок 4.10 – Структура сплава $\text{Ni}_{50.7}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{0.3}$ при 113K: а – светлопольное изображение; б – соответствующая электронограмма, ось зоны $[001]_{\text{L21}}$; в – темнопольное изображение в рефлексе -400_{L21} вместе с сателлитами; г – темнопольное изображение в верхнем сателлите рефлекса -400_{L21} ; д – темнопольное изображение в нижнем сателлите рефлекса -400_{L21} ; е – увеличенное светлопольное изображение области границы соприкосновения двух типов мартенсита (выделена черным на рисунке а).

Несмотря на то, что границы между мартенситными пластинами выглядят тонкими и прямыми, изображения ПЭМ ВР показывают, что эти границы более сложны. В зоне интерфейса на границе мартенситных пластин наблюдается тонкий переходный слой толщиной 4–10 нм с полосчатой структурой с расстоянием между полосками ~ 2 нм. На рисунке 4.10е показано увеличенное изображение такой области. Граница, в основном, прямая и содержит до 5 атомных слоев, образуя ступеньки в локальных местах. Микродвойник одной

пластины останавливаются на микродвойнике другой пластины, образуя интерфейс в форме ступеньки. Двойниковая микроструктура, формирующаяся после мартенситного превращения, такова, что размер и форма мартенсита приближаются к размеру и форме доменной структуры предшествующего аустенита и по размерам мартенситных двойников можно судить о размерах АФД и наоборот.

Можно предполагать существование тонкого наноразмерного слоя аустенита L_{21} на границах мартенситных блоков, что подтверждается сохранением сверхструктурных рефлексов 111 на дифракционных картинах мартенсита. Кроме того, рефлекс L_{21} перекрывается рефлексами мартенсита и могут трактоваться как сателлиты, вызванные двойникованием. Таким образом, дифракционную картину на рисунке 4.10б можно отнести к возможному случаю сосуществования двух фаз: L_{21} и модулированного мартенсита. Тонкие слои фазы L_{21} между мартенситными пластинами могут быть связаны с наблюдаемой нанодоменной структурой, соответствующей ранней стадии распада. Взаимодействие локальных областей расслоения по концентрации может привести к образованию тонких слоев этой фазы вдоль границ мартенситных пластин.

Помимо комплексного микроструктурного исследования, благодаря наличию критического значения толщины образца, при котором переход полностью подавляется, стало возможным исследование межфазной границы между аустенитом и мартенситом (А – М). Изменяющаяся толщина фольги позволяет наблюдать мартенситные фазы, известные в системе Ni-Mn-In и аустенит одновременно (рисунок 4.11а). В аустенитной фазе, расположенной вблизи межфазной границы между аустенитом и мартенситом, наблюдается предмартенситное состояние с характерной твидовой микроструктурой и полями деформации, образовавшимися в результате локальных деформаций решетки. Соответствующая твидовому контрасту интенсивность диффузных полос вдоль $\langle 112 \rangle^*$ на дифракционных картинах аустенита постепенно возрастает при этом на дифракционных картинах мартенсита на этих полосах появляются сателлиты

на расстоянии $1/6$ между основными отражениями. На рисунке 4.11б отчетливо видно, что микродвойниковая структура мартенсита соответствует размеру доменов твидовой структуры аустенита и наблюдается хорошая когерентность через интерфейс А–М. Подобные эффекты были обнаружены при изучении мартенситного превращения в сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Ga. В работе [119] показано, что модулированные мартенситные структуры 5М и 7М были обнаружены только вблизи межфазной границы между аустенитом и мартенситом, в то время как мартенситные структуры немодулированного мартенсита были обнаружены в основном вдали от межфазной границы. На рисунке 4.11б показано увеличенное изображение границы между мартенситными пластинами (М – М) в виде полосчатого контраста, примерно 5 атомных слоев.

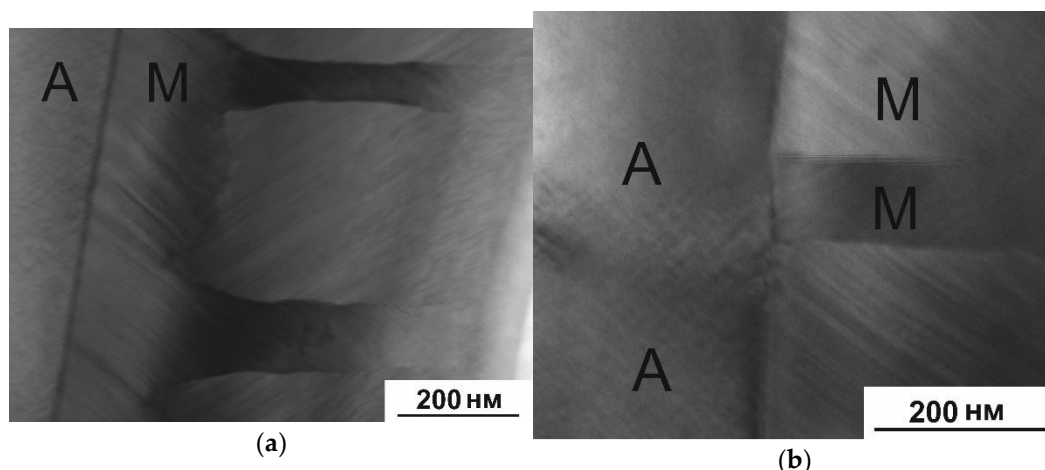
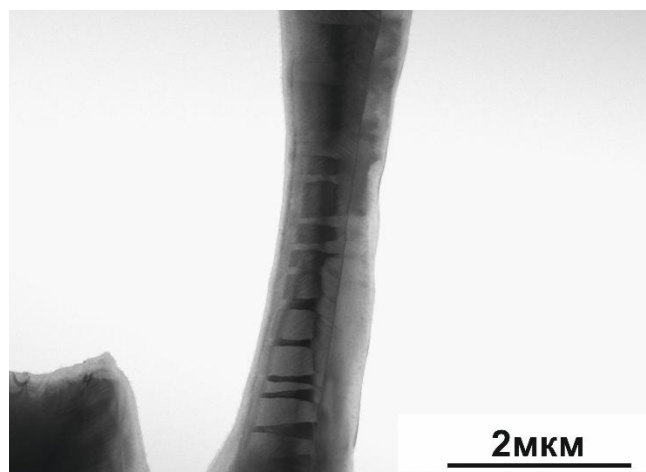
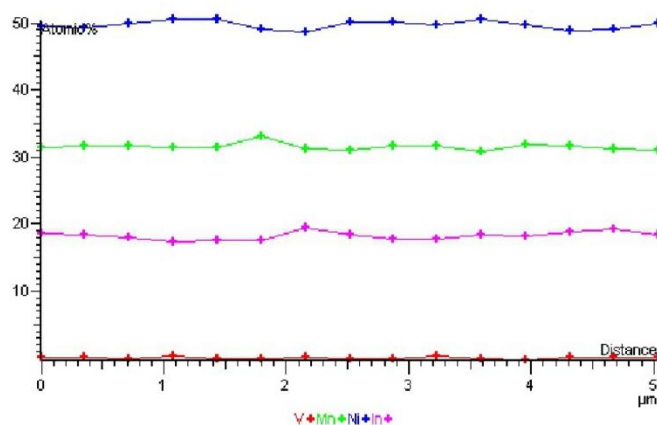


Рисунок 4.11 – HAADF-изображение границы А - М сплава $\text{Ni}_{50.7}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{0.3}$ при 113К (а), прямое разрешение границы мартенсит - мартенсит (б).

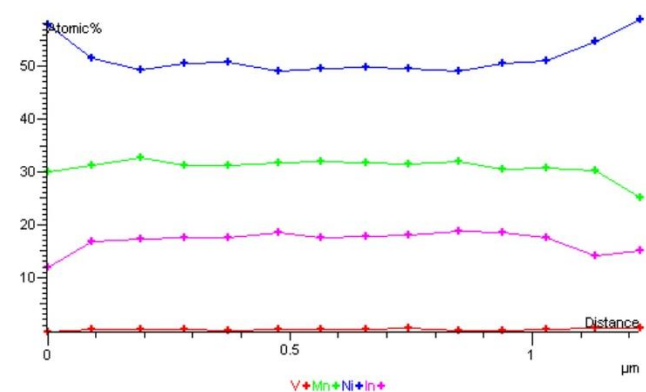
На рисунке 4.12 показаны EDX спектры пластинки (длиной 3000 нм, шириной 1000 нм и толщиной 50–100 нм), структура которой представлена на рисунках 4.10 и 4.11. EDX спектры указывают на присутствие всех исходных элементов Ni, Mn, In и V.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 4.12 – EDX -спектры сплава $\text{Ni}_{50,7}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{0,3}$. (а) Общий вид исследуемой области при 113 К; красными точками отмечены места получения EDX -спектров. (б) Распределение элементов вдоль длинной стороны исследуемой области, полученное при 300 К. (в) Распределение элементов, полученное при 300 К.

Как было показано в 3 главе, структура аустенита сильно зависит от условий охлаждения после гомогенизационного отжига. Так как $L2_1$ фаза не испытывает, но чувствует в мартенситном превращении, то есть является стопором для кооперативного сдвига атомных плоскостей, то термоупругое

мартенситное превращение (ТМП) и его продукты напрямую зависят от морфологии $L2_1$ областей. Продуктами ТМП в исследуемых сплавах являются модулированные тонкодвойникованные мартенситы с толщиной мартенситных пластин порядка 1 нм. В сплаве после закалки имеется большое количество центров зарождения и стопоров мартенсита, что облегчает процесс зарождения мартенситной фазы, но затрудняет её рост. Следствием этого является возникновение мартенситных пакетов не только разных масштабов и ориентировок, но и различная модуляция.

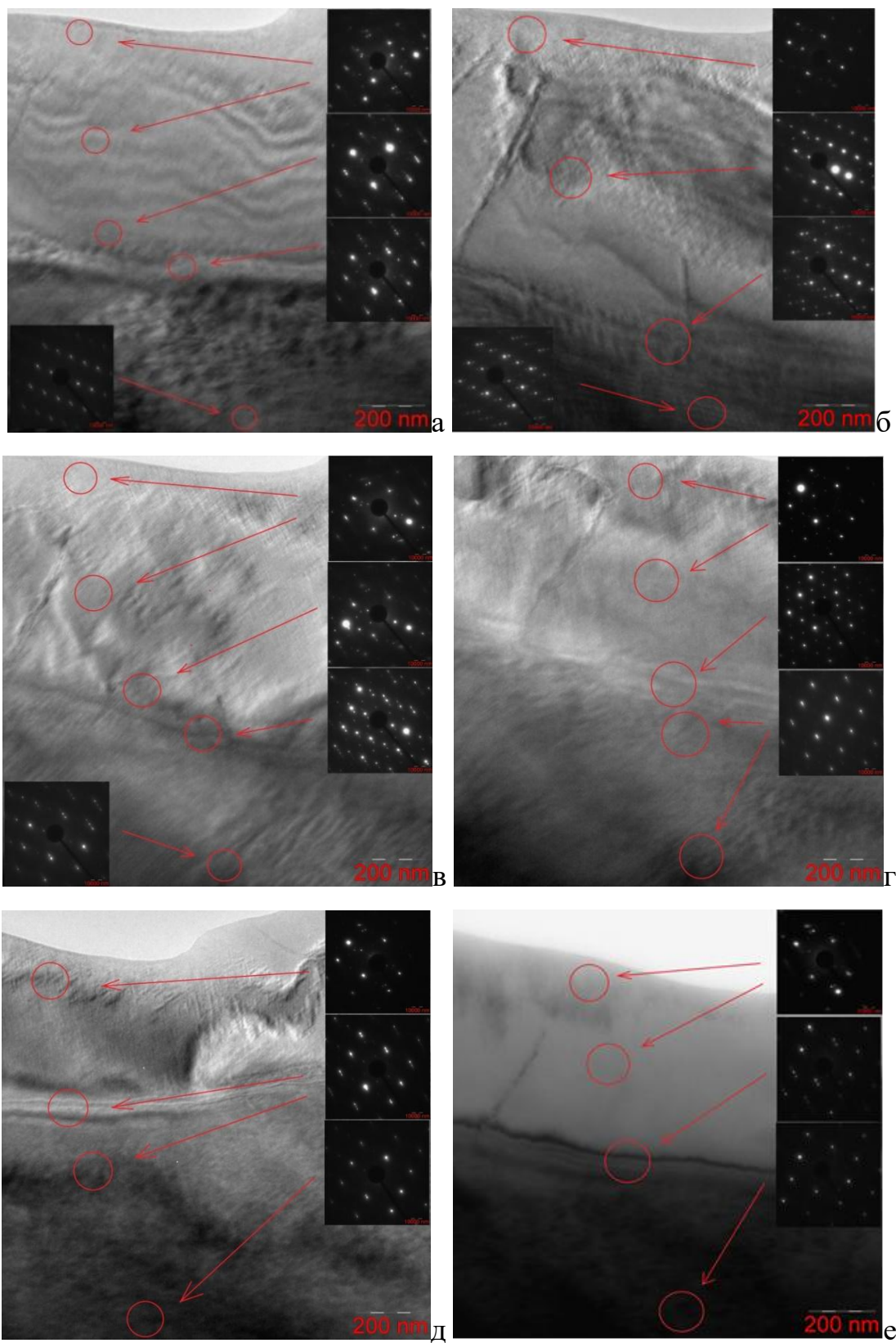
4.2 *In situ* исследование влияния размера на термически индуцированное мартенситное превращение в нестехиометрическом сплаве на основе Ni-Mn-In (V)

Анализируемые далее исследования были представлены в [96*]. Известно, что сплавы с памятью формы проявляют сверхупругость и эффект памяти формы из-за обратимых термоупругих мартенситных превращений, которые происходят между высокотемпературной аустенитной фазой и низкотемпературной мартенситной фазой. Эти свойства особенно перспективны для применения в микроустройствах МЭМС НЭМС технологии. Сплавы системы Ni-Mn-X, где X = In, Sn, Sb, относящиеся к семейству сплавов Гейслера, представляют особый интерес для создания магнитоуправляемых микроактюаторов за счет высокой чувствительности ММСФП к магнитному полю. Однако поведение фазовых переходов в миниатюрных образцах отличается от поведения объемного материала, когда размеры объекта или размеры зерен уменьшаются до уровня ниже определенных критических значений (например, <100 нм). Поэтому в многие исследования сконцентрировались на изучении так называемых «размерных эффектов», которые играют существенную роль в подавлении процесса мартенситного превращения.

Проведенные нами наблюдения мартенситного превращения в Ni-Mn-In с помощью просвечивающей электронной микроскопии *in-situ* показали, что зарождение мартенсита всегда начинается с более толстой части образца и

распространяется к более тонкой части к краю. Это значительно снижает температуру превращения по сравнению с объемным материалом. Замечено, что «легкость» индуцирования образования мартенсита уменьшается с уменьшением толщины образца. Мартенситное превращение подавляется в полосе шириной 600 нм от края образца при толщине пластины менее 50 нм, демонстрируя размерный эффект. Нельзя исключать и другие возможные вклады в этот эффект (например, эффект ориентации зерна и низкая прочность на разрушение). В этом исследовании было изучено влияние размера на термически индуцированное мартенситное превращение в двух ориентациях зерен, тем самым представляя дополнительные доказательства для выяснения механизмов размерного эффекта.

Выявлена зависимость температуры начала метамгнитоструктурного превращения мартенситного типа от толщины образца в виде клинообразной фольги. После первого цикла охлаждения – нагрев – охлаждения мартенситная фаза (при прямом мартенситном превращении) в тонких областях фольги с толщиной менее 150 нм начинает появляться при $M_s = 215$ К. Таким образом, при температурах ниже, чем в объемном материале. После второго цикла $M_s = 210$ К и после третьего $M_s = 208$ К. Это связано, возможно, с накоплением дефектов и/или окислением материала. Дальнейшее снижение температуры для каждого из циклов приводит к увеличению доли мартенсита. Превращение блокируется на расстоянии примерно 600 нм от края образца при толщине пластины менее 50 нм. Толщина определялась следующим образом: методом фокусированного ионного пучка был произведен разрез вдоль исследуемой области. Таким образом, образование мартенситной структуры не наблюдается даже при температуре жидкого азота (рисунок 4.13).



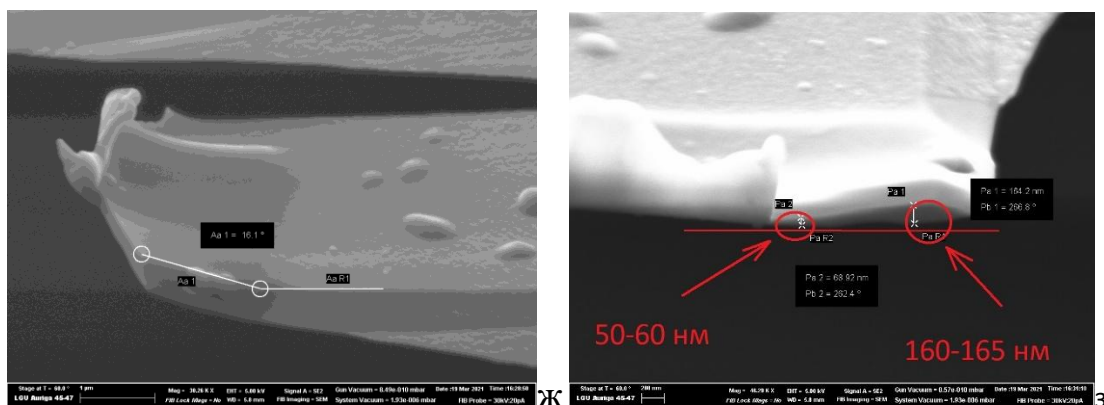


Рисунок 4.13 – Светлопольные изображения и дифракционные картины выделенных участков сплава Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ при температуре 215 К (а), 208 К (б), 200 К (в), 190 К (г), 160 К (д) 100 К (е), СЭМ изображение образца, после «распила» методом фокусированного ионного пучка (ж, з).

Как уже упоминалось, термическая реакция исследуемых в этой работе материалов сильно зависит от детальных микроструктурных особенностей, которые, в свою очередь, могут являться следствием эффектов размера. Существует два потенциальных размера, которые могут повлиять на свойства сплавов с памятью формы: размер зерна и размер образца (толщина ламели). Влияние размера зерна довольно хорошо изучено, особенно для случая, когда размер зерна значительно мельче, чем размер образца и показано, что образование мартенсита подавляется при меньших относительных размерах зерен, что объясняется их трехмерным ограничением. Соизмеримость размеров зерна и образца, предполагает учитывать влияние размера образца на мартенситное превращение. В работе [120] исследовали кристаллическую структуру конических пластин Ti₂NiCu и температуру T_c при которой происходит мартенситный переход, показав, что критическое значение толщины, при котором переход полностью подавляется, составляет менее 50 нм. Исследований по таким размерным эффектам довольно мало, а те, что есть, недостаточны для того, чтобы сделать общие выводы, которые бы определяли предельные значения размеров устройств на основе подобных сплавов. На рисунке 4.13 рассмотрены особенности мартенситного превращения в объекте, представляющем собой тонкую пластинку длиной 3000 нм, шириной 1000 нм и толщиной 50-100 нм.

Выводы к 4 главе

Существует микроструктурная связь между аустенитом и мартенситом. Модулированную двойниковую структуру мартенсита можно объяснить высокой плотностью АФД и АФГ в исходной аустенитной фазе. Микродвойниковая структура мартенсита соответствует размеру доменов твдовой структуры аустенита и наблюдается хорошая когерентность через интерфейс А–М.

В закалённом сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в фольгах толщиной от 50 до 150 нм ТМП приводит к образованию модулированного мартенсита 10М и 14М одновременно. В медленно охлажденном сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ ТМП происходит двухступенчато $\text{L2}_1/\text{B2} \rightarrow 10\text{М} \rightarrow 14\text{М}$. В сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ после 10 лет вылёживания в результате ТМП реализуется сразу 14М моноклинный мартенсит. В сплаве $\text{Ni}_{50.7}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{0.3}$ сразу реализуются 10М, 6М и 14М модулированные мартенситы.

Показано, что в исследуемых сплавах прямое мартенситное превращение в областях с толщиной менее 150 нм начинается при более низких температурах (примерно на 40–50 К меньше), чем в объёмном образце и блокируется при толщине пластины менее 50 нм. Так как наблюдаемые в этой главе явления имеют определённые перспективы вследствие потенциального применения исследуемого сплава в наномасштабных устройствах, исследование особенностей мартенситного превращения в тонкой клиновидной фольге представляется крайне интересным и требует дальнейшего развития.

5 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА СИСТЕМЫ Ni-Mn-In(V), ЛЕГИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ

Описываемый подход и результаты расчета переставлены в [121*]. Исходными данными для построения теоретической модели послужили совокупности экспериментальных графиков намагниченности от температуры для образцов сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In(V). Типичный вид кривых температурных зависимостей намагниченности $M(T, H)$, полученных в результате экспериментов, описанных в главе 3, представлен на рисунке 5.1.

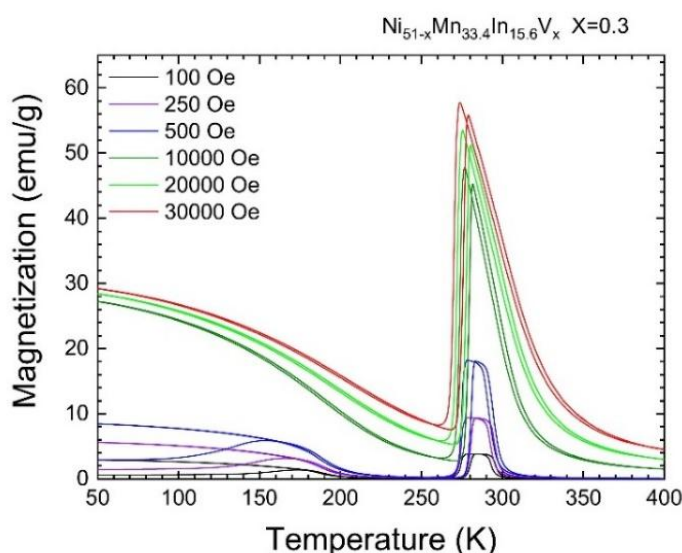


Рисунок 5.1. Зависимости намагниченности от температуры для разных значений величины внешнего магнитного поля для образца $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_x$ ($x = 0,3$).

На рисунке 5.1 видно, что при понижении температуры наблюдаются следующие ФП: переход 2-го рода парамагнитный аустенит (ПА) $\rightarrow$ ферромагнитный аустенит (ФА) при $T = 300$ K; переход 1-го рода ФА $\rightarrow$ слабомагнитная мартенситная фаза (СМФ), который имеет характерные температуры начала и конца прямого и обратного перехода M_s , M_f , A_s , A_f , соответственно, в литературе так же известный как метамагнитоструктурный фазовый переход (ММСФП), а также переход 2-го рода СМФ $\rightarrow$ ферромагнитный мартенсит (ФМ) при $T < 200$ K.

Повышение магнитного поля от 100 до 500 Э приводит к общему повышению уровня намагниченности в ферромагнитной аустенитной фазе в интервале температур 300 – 275 К, и также к повышению уровня намагниченности в ферромагнитной мартенситной фазе при $T < 200$ К. В ферромагнитной мартенситной фазе при этом сохраняется неоднозначность измерений в зависимости от протокола измерений ZFC–FC. В полях 500 – 3000 Э наблюдается общее повышение намагниченности во всем температурном интервале измерений. Наблюдается снижение температур ММСФП с увеличением поля. Неоднозначность измерений намагниченности при низких температурах исчезает в сильных полях.

Предлагается термодинамическая модель, основанная на теории Ландау, использующей разложение термодинамического потенциала по параметрам порядка намагниченности (M) и спонтанной деформации (ϵ) до 4 порядка, для описания экспериментально наблюдаемых фазовых переходов. Теория Ландау, использующая разложение термодинамического потенциала по магнитному и структурному параметрам порядка успешно применялась для описания ФП в сплавах Гейслера Ni-Mn-Ga и Ni-Mn-In [122-125]. Предлагаемая модель предназначена для качественного описания свойств сплава вблизи магнитного и структурного переходов в зависимости от внешнего магнитного поля, с учётом величины коэффициента магнитострикции, который определяется составом сплава.

5.1. Термодинамическая модель для описания связанных фазовых переходов в сплавах

Для описания ФП в зависимости от состава сплава и внешнего магнитного поля применим теорию Ландау, использующую разложение термодинамического потенциала свободной энергии F до четвертого порядка по деформации (ε) и намагниченности (M):

$$F(\varepsilon, M) = \frac{1}{2}a\varepsilon^2 + \frac{1}{3}b\varepsilon^3 + \frac{1}{4}c\varepsilon^4 + \frac{1}{2}\alpha M^2 + \frac{1}{4}\beta M^4 + \frac{1}{2}NM^2 + \frac{1}{2}B_0\varepsilon^2 M^2 - \mu_0 MH \quad (5.1)$$

$$a = a_0(T - T_s) \quad (5.2)$$

$$\alpha = \alpha_0(T - T_c) \quad (5.3)$$

где a_0 , a , b , c – упругие модули; α_0 , α , β – магнитные модули; μ_0 – магнитная постоянная ($\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6}$ Дж/(м·А²)); N – фактор размагничивания (формфактор); B_0 – объёмная магнитострикция; H – внешнее магнитное поле; T_s – критическая температура ММСФП; T_c – критическая температура МФП. Оба параметра порядка с целью упрощения вычислений, с достаточной для качественного понимания основных процессов надёжностью, параметры порядка: деформации (ε) и намагниченности (M) принимаются скалярными.

Все наблюдаемые в эксперименте фазы могут быть описаны решениями системы уравнений (5.4 и 5.5):

$$\frac{dF}{d\varepsilon} = 0 \quad (5.4)$$

$$\frac{dF}{dM} = 0 \quad (5.5)$$

5.2. Аналитические расчеты

Приведем аналитические решения уравнений (5.4 и 5.5). Затем для конкретного набора констант проводим минимизацию функции F и также находим выражения $M(T, H)$ и $\varepsilon(T, H)$. Результаты аналитического расчёта и численного моделирования сравниваются на заключительном этапе.

Из (5.4, 5.5) получаем систему уравнений (5.6):

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = a\varepsilon + b\varepsilon^2 + c\varepsilon^3 + B_0\varepsilon M^2 = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial M} = \alpha M + \beta M^3 + B_0\varepsilon^2 M - \mu_0 H = 0 \end{cases} \quad (5.6)$$

Система уравнений (5.6) в отсутствии магнитного поля ($H = 0$) допускает следующие решения:

а. Парамагнитная аустенитная фаза ($\varepsilon = 0, M = 0$):

Образец целиком находится в ПА фазе при понижении температуры до T_{CA} (температура Кюри аустенита), намагниченность и деформация равны 0.

б. Ферромагнитная аустенитная фаза ($\varepsilon = 0, M \neq 0$):

При дальнейшем понижении температуры, в интервале от T_{CA} до T_S (температура структурного перехода), образец переходит в ФА фазу, при этом намагниченность растет, но деформация еще не происходит.

Температурная зависимость намагниченности:

$$M = \sqrt{-\frac{\alpha_0(T - T_{CA})}{\beta}} \quad (5.7)$$

При $T = T_S$, в рамках модели, сплав может перейти в одно из двух состояний:

1. ПА $\rightarrow$ ПМ со скачкообразным падением намагниченности до $M = 0$,
2. ПА $\rightarrow$ СМФ с максимальным значением намагниченности мартенситной фазы.

в. Парамагнитная мартенситная фаза ($\varepsilon \neq 0, M = 0$):

При температуре образца от T_S до T_{CM} (температура Кюри мартенситной фазы), имеем намагниченность $M = 0$, но образец испытывает деформацию. Тут возможны два решения для структурного параметра порядка $\varepsilon(T)$:

$$\varepsilon_1(T) = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4a_0c(T - T_s)}}{2c} \quad (5.8)$$

$$\varepsilon_2(T) = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4a_0c(T - T_s)}}{2c} \quad (5.9)$$

Условие сосуществования двух фаз:

$$b^2 - 4a_0c(T - T_s) \geq 0 \quad (5.10)$$

С точки зрения модели, при понижении температуры ниже T_{CM} , аналогично переходу ПА→ФА, происходит переход ПМ→СМФ. Единственным отличием является наличие деформации.

г. Слабомагнитная мартенситная фаза ($\varepsilon \neq 0, M \neq 0$):

СМФ появляется при $T < T_{CM}$, с понижением температуры, одновременно увеличиваются намагниченность и деформация в модельных расчётах.

Температурная зависимость намагниченности:

$$M(T) = \sqrt{-\frac{\alpha_0(T - T_C) + B_0\varepsilon(T)^2}{\beta}} \quad (5.11)$$

Температурная зависимость структурного параметра порядка:

$$\varepsilon_1(T) = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4\left(a_0(T - T_s) - \frac{B_0\alpha_0}{\beta}(T - T_C)\right)\left(c - \frac{B_0^2}{\beta}\right)}}{2\left(c - \frac{B_0^2}{\beta}\right)} \quad (5.12)$$

$$\varepsilon_2(T) = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4\left(a_0(T - T_s) - \frac{B_0\alpha_0}{\beta}(T - T_C)\right)\left(c - \frac{B_0^2}{\beta}\right)}}{2\left(c - \frac{B_0^2}{\beta}\right)} \quad (5.13)$$

На рисунке 5.2. показаны графики зависимостей деформации от температуры при разных значениях коэффициента объемной магнитострикции B_0 . Примем для демонстрации возможностей модели следующий набор констант:

$\alpha_0 = 1,26 \cdot 10^{-6}$ [Дж/(м·К·А²)]; $T_C = 330$ [К]; $\beta = 3,78 \cdot 10^{-14}$ [(Дж·м)/А⁴];
 $H = 0 - 10\,000\,000$ [А/м]; $a_0 = 1,7 \cdot 10^{12}$ [Дж/(м³·К)]; $T_s = 300$ К; $b = 1,7 \cdot 10^{15}$ [Дж/м³];
 $c = 0,8 \cdot 10^{17}$ [Дж/м³]; $B_0 = 0 - 6,3 \cdot 10^{-2}$ [Дж/(м·А²)].

Так как модель позволяет задать фазовый состав, каждая фаза на графиках в рисунках 5.2 и 5.3 отмечена своим цветом (в случае наложения линий, они указаны штриховой линией, рисунок 5.3а).

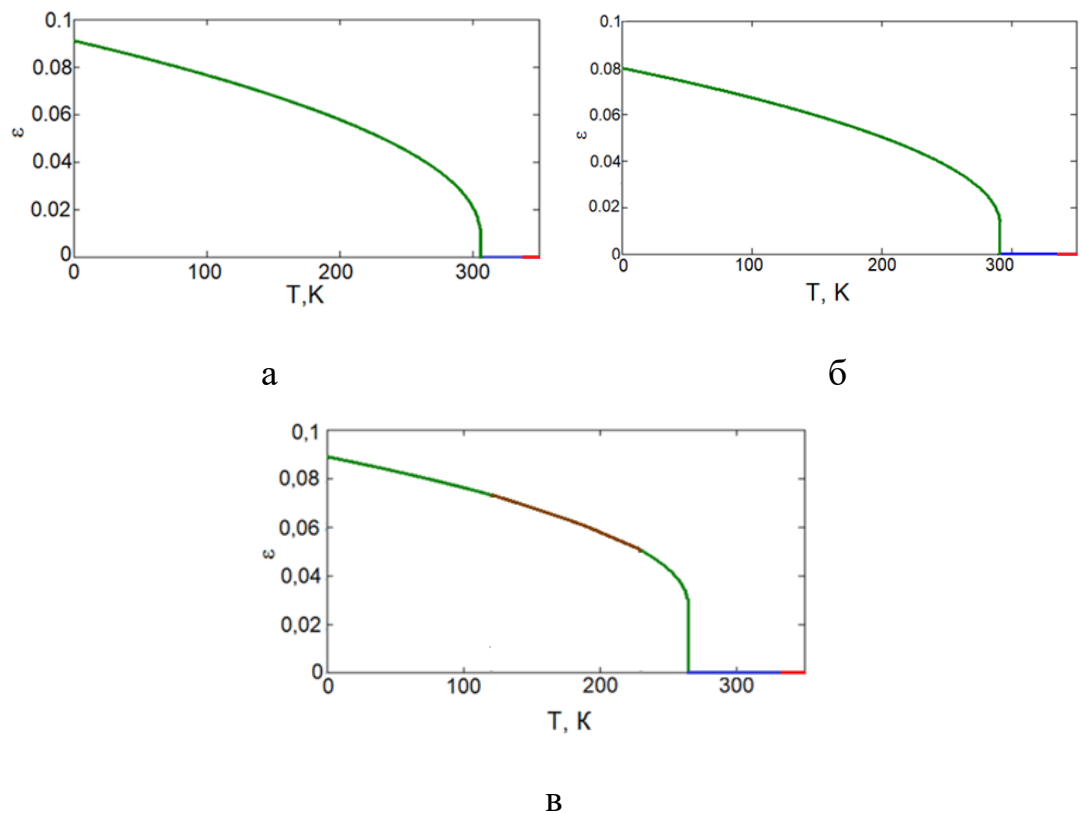


Рисунок 5.2. Результаты аналитических расчетов зависимости деформации от температуры для $B_0 = 0$ Дж/(м·А²) – (а), $B_0 = 1,26 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²) – (б), $B_0 = 2,46 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²) – (в); зеленая линия – СМФ, синяя линия – ФА фаза, красная линия – ПА фаза, коричневая линия – ПМ.

Аналитическая модель описывает каким образом изменение магнитострикционного коэффициента влияет на фазовый состав и характерные температуры ФП. Из зависимостей на рисунке 5.2 видно, что при $B_0 = 0$ Дж/(м·А²) наблюдается структурный ФП со скачкообразным изменением деформации в точке T_s , при понижении температуры. Увеличение магнитострикционного коэффициента до $B_0 = 1,26 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²) приводит к понижению T_s без изменения фазового состава. Дальнейшее увеличение B_0 приводит к появлению ПМ фазы (рисунок 5.2в) и большему снижению значения T_s .

На рисунке 5.3 показаны графики зависимостей намагниченности образца от температуры при разных значениях коэффициента объемной магнитострикции B_0 . Красной линией обозначена намагниченность ПА фазы ($M = 0$). Видно, что с понижением температуры, ПА фаза исчезает при $T = T_S$. Синей линией обозначена намагниченность ФА фазы. Заметен рост намагниченности при понижении температуры от T_{CA} до T_S (на рисунке 5.3а зелёная линия полностью накладывается на синюю до T_S), зеленой линией обозначена намагниченность СМФ. С увеличением величины B_0 , уменьшается температура образования СМФ.

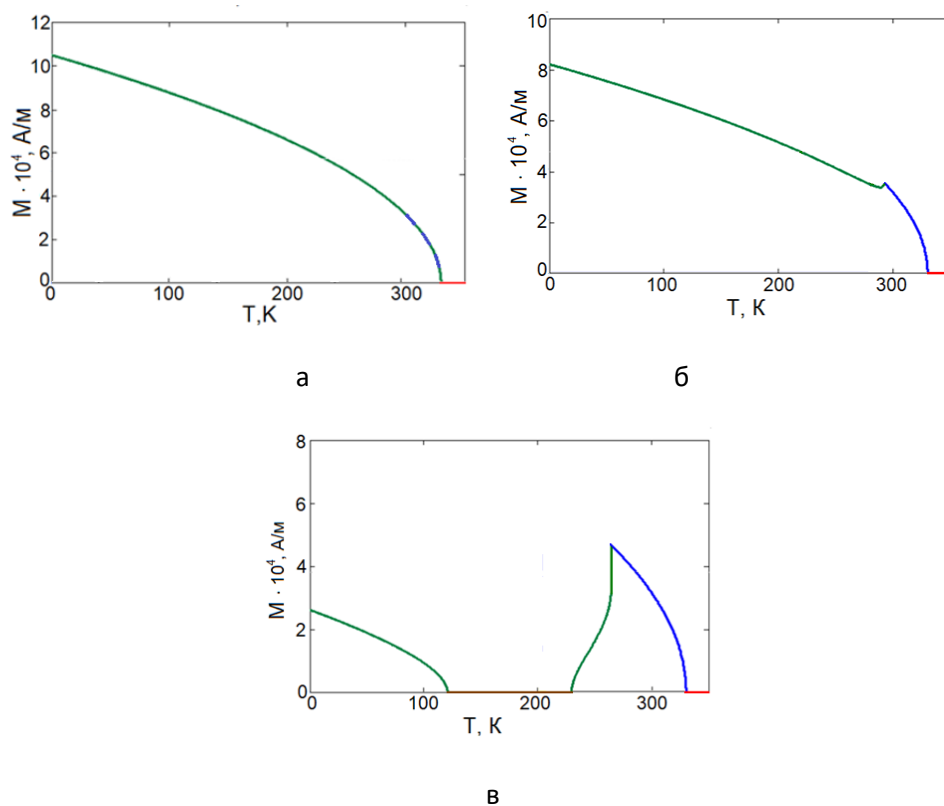


Рисунок 5.3. Результаты аналитических расчетов зависимости намагниченности от температуры для $B_0 = 0$ Дж/(м·А²) – (а), $B_0 = 1,26 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²) – (б), $B_0 = 2,46 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²) – (в); зеленая линия – СМФ, коричневая линия – ПМ фаза, синяя линия – ФА фаза, красная линия – ПА фаза.

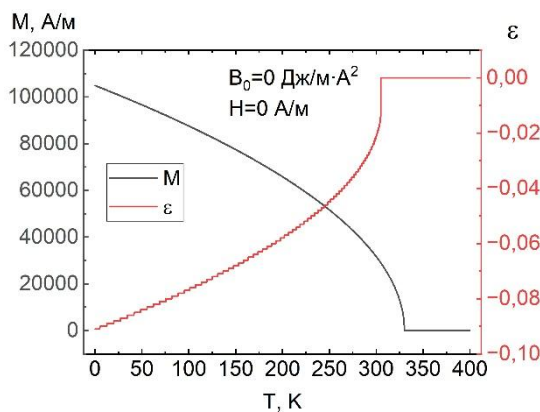
Из рисунков 5.2а и 5.3а, видно наложение линий зависимости намагниченности двух фаз ФА и ФМ (наложение зеленой и синей линий на графике) из-за отсутствия взаимодействия магнитной и структурной подсистем при $B_0 = 0$. При $B_0 = 1,26 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²) на рисунке 5.3б наблюдается

расхождение линий зависимостей намагниченности ФА и ФМ фаз следующее из скачкообразного изменения намагниченности от температуры в точке T_s , что говорит о наличии взаимодействия параметров порядка деформации (ε) и намагниченности (M). Дальнейшее увеличение B_0 (рисунки 5.2в и 5.3в) приводит к увеличению скачков намагниченности и деформации, что говорит о большей степени взаимодействия магнитной и структурной подсистем.

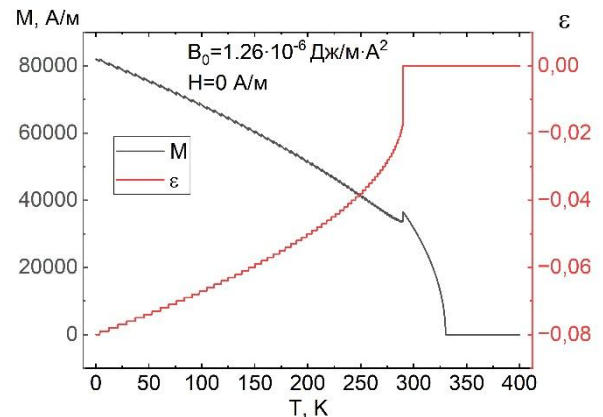
5.3. Численное моделирование

Для решения задачи минимизации термодинамического потенциала (5.1) во внешнем магнитном поле, поиск глобального минимума проводился численным методом, на множестве допустимых значений параметров порядка ε и M . Для оценок приняты те же самые значения коэффициентов в разложении термодинамического потенциала F .

На рисунке 5.4 приведены результаты моделирования для различных B_0 в отсутствии внешнего магнитного поля. Видно, что при нулевом значении B_0 (рисунок 5.4а) модель позволяет описывать ПА→ФА (черная линия) и переход ПА→СМФ (красная линия) переходы происходят без взаимодействия между собой. Увеличение B_0 (рисунок 5.4 б–д) привело к появлению скачка на кривой зависимости намагниченности от температуры, соответствующей появлению ММСФП. При $B_0 = 2,46 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²) наблюдается скачкообразное изменение деформации при T_S и дальнейшее монотонное изменение, намагниченность растёт при понижении температуры от T_{CA} до T_S , ниже T_S намагниченность резко падает. С дальнейшим понижением температуры наблюдается плавное снижение намагниченности до 0. При дальнейшем понижении температуры наблюдается переход в СМФ. Таким образом, при $B_0 = 2,46 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²), наблюдаются все те же основные особенности ФП, которые обнаружены в эксперименте (см. рисунок 5.1). Дальнейшее увеличение B_0 приводит к смещению температур ФП в область более низких.



а



б

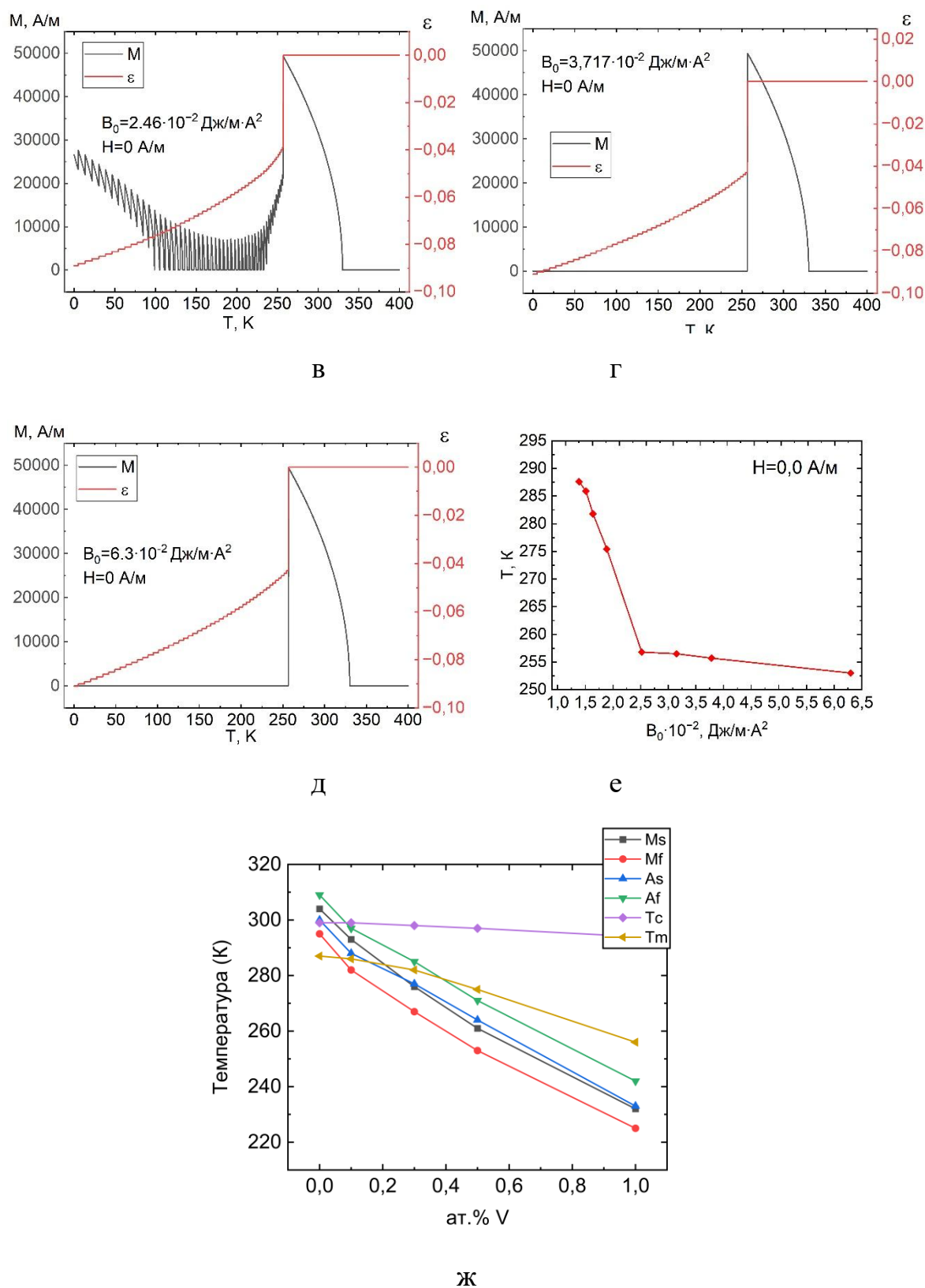


Рисунок 5.4. Результаты численных расчетов: зависимости намагниченности и деформации от температуры – (а–д), зависимость температуры ФП от магнитострикционного коэффициента B_0 (значения коэффициентов указаны на графиках) – (е), сравнение экспериментальных зависимостей температур ММСФП с расчётными – (ж).

Исследование зависимости температуры ФП от магнитострикционного коэффициента B_0 (рисунок 5.4е) показало, что температура ФП снижается с увеличением B_0 так же, как и при увеличении концентрации ванадия в реальных экспериментах. Зависимость монотонная, но не линейная и имеет критическое значение $B_0 = 2,46 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²), ниже которого зависимость сильная, выше – слабая. На линейном участке от $1,2 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²), константа $B_0(x)$ в зависимости от степени легирования меняется следующим образом $B_0(x) = B_0(0) + x \cdot \beta$, где $B_0(0)$ – при нулевой концентрации ванадия ($1,2 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²)) x – концентрация ванадия в ат.%, β – коэффициент пропорциональности. Полученная таким образом зависимость температур мартенситного перехода (T_m) от степени легирования ванадием качественно согласуется с экспериментальными значениями, (рисунок 5.4ж).

Увеличение внешнего магнитного поля в модельных расчётах показало, что температура ММСФП снижается. В реальных экспериментах снижение температуры ММСФП наблюдается и при увеличении поля как в каждом образце определенного состава, так и от образца к образцу с увеличением концентрации ванадия.

Результат расчётов зависимости намагниченности от температуры при различных внешних магнитных полях для $B_0 = 6,3 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²) приведены на рисунке 5.5а. С увеличением магнитного поля температура ФП понижается вплоть до критического значения ($H = 10^7$ А/м), при котором происходит блокировка структурного ФП ($\varepsilon = 0$), а намагниченность монотонно увеличивается с понижением температуры. Этот эффект также качественно совпадает с экспериментальными наблюдениями.

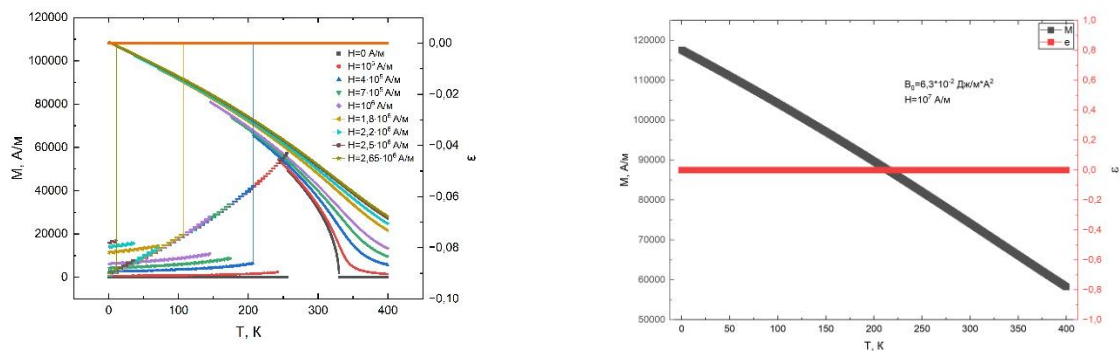


Рисунок 5.5. Зависимость намагниченности и деформации от температуры при различных внешних магнитных полях H (А/м) – (а) и зависимость намагниченности и деформации от температуры при критическом внешнем магнитном поле – (б).

Результаты исследования зависимости температуры ММСФП от внешнего магнитного поля для разных значений магнитострикционного коэффициента приведены на рисунке 5.6. Существует такое пороговое значение магнитострикционного коэффициента $B_{0C} = 2.96 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·А²), голубая линия на графике, при котором меняется характер зависимости. При $B_0 < B_{0C}$ зависимость слабая, при $B_0 > B_{0C}$ зависимость более сильная. Таким образом, увеличение B_0 выше B_{0C} не приводит к существенному повышению ММСФП к магнитному полю.

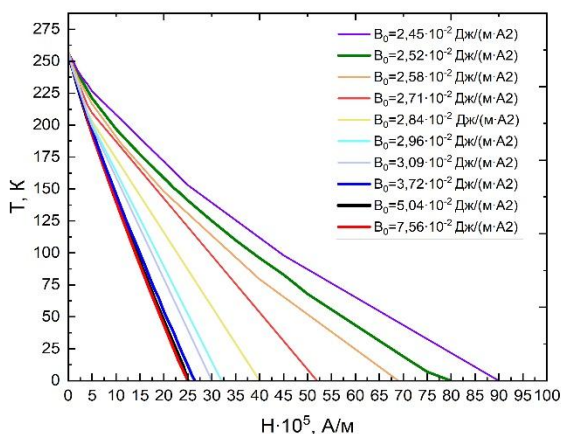


Рисунок 5.6. Семейство полевых зависимостей температур ММСФП для различных значений магнитострикционного коэффициента B_0 .

Выводы к главе 5

Упрощенная феноменологическая модель, основанная на разложении термодинамического потенциала F по параметрам порядка деформация и намагниченность, позволяет качественно продемонстрировать смещение характерных температур ММСФП во внешнем магнитном поле таким же образом, как и в реальном эксперименте над системой сплавов Гейслера Ni-Mn-In, в том числе легированных ванадием.

Исследование в сильных магнитных полях продемонстрировало возможность блокировки структурного ФП, когда структурный ФП подавлен, а намагниченность монотонно растёт при понижении температуры.

Из всего вышесказанного можно заключить, что именно магнитострикционный коэффициент описывает взаимодействие ММСФП и МФП в точке Кюри и позволяет качественно предсказывать поведение фазовых переходов с учетом влияния легирования на магнитострикционную константу. Дальнейшая работа должна быть направлена на экспериментальное измерение магнитострикционного коэффициента B_0 , чтобы подтвердить влияние легирования на эту константу, что открывает перспективу поиска новых сплавов с высокой чувствительностью ММСФП к магнитному полю, а значит пригодных для различных применений в области микросистемной техники.

Заключение

Подводя итог выполненной работы, можно выделить следующие основные результаты:

1. Нестехиометрические сплавы Гейслера $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$, $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_x$ ($x=0; 0,1; 0,3; 0,5; 1$ ат. %) в результате гомогенизационного отжига с последующей закалкой в воду 288K или естественным охлаждением с печью, претерпевают следующие структурные превращения: частичное атомное упорядочение $B2 \rightarrow L2_1$ и концентрационный распад, которые происходят одновременно и образуют твёрдый раствор аустенита, способного к термоупругому мартенситному превращению при охлаждении и атмосферном

давлении, в ферромагнитном состоянии (ниже температуры Кюри). Установлены структурные типы, морфология мартенситных фаз.

2. Показано, что при искусственном старении сплава происходит спинодальный распад. Модулированная структура с преобладающей длиной волны 2.50 нм образуется вдоль направления [001] на ранних стадиях старения. В образцах сплава, подвергнутых естественному старению, обнаружено превращение порядок-беспорядок, основанное на наблюдении антифазных границ (АФГ), которые проявляются в виде вихревых структур на изображениях, полученных с помощью ПЭМ. Показано, что твердый раствор, образующийся в результате превращения порядок–беспорядок, также содержит композиционную модуляцию вдоль направления [001]. Длина волны модуляции составляет 1,35 нм. Обнаруженная экспериментальная температурная зависимость спинодальной модуляции, т.е. уменьшение длины волны с понижением температуры, согласуется с предсказаниями феноменологической теории спинодального распада Кана-Хилладра.

3. Температура окончания термоупругого мартенситного превращения понижается от 294,5 К до 237,7 К для объёмных сплавов $\text{Ni}_{51,0-x}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_x$ ($x=0; 0,1; 0,3; 0,5; 1$ ат. %) с увеличением концентрации V. Увеличение магнитного поля от 0 до 3 Т понижает характерные температуры термоупругого мартенситного превращения, при этом чувствительность к полю повышается от 0,65 К/Тл при $x=0$ ат. % до 5,25 К/Тл при $x=1$ ат. %.

4. Установлен размерный эффект подавления термоупругого мартенситного превращения. В фольгах сплава $\text{Ni}_{50,7}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{0,3}$ толщиной от 50 до 150 нм температура ТМП ($\text{L}_{21}/\text{B}_2 \rightarrow 6\text{M}$) ниже примерно на 45–50 К ($M_s=225\text{--}230$ К), по сравнению с объёмным сплавом ($M_s=276$ К). В закалённом сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в фольгах толщиной от 50 до 150 нм ТМП приводит к образованию модулированного мартенсита 10М (тетрагональный) и 14М (моноклинный). В медленноохлажденном сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ ТМП происходит в две ступени $\text{L}_{21}/\text{B}_2 \rightarrow 10\text{M} \rightarrow 14\text{M}$. ТМП полностью блокируется в сплаве $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ при толщине фольги менее 50 нм.

5. На основе результатов экспериментальных исследований зависимостей намагниченности от температуры сплавов Гейслера $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_x$ ($x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1$ ат. %) и $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ в слабых и сильных магнитных полях, предложена феноменологическая модель, объясняющая особенности фазовых переходов, а именно: снижение под влиянием магнитного поля и степени легирования сплава температуры метамгнитоструктурного мартенситного фазового перехода 1-го рода.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wirth S. et al. Structural and magnetic properties of Ni_2MnGa // Journal of Magnetism and magnetic materials. – 1997. – Т. 167. – №. 1-2. – С. L7-L11.
2. Brown P. J. et al. The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni_2MnGa // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – Т. 14. – №. 43. – С. 10159-10171.
3. Kurfiß M. et al. Structural and magnetic properties of Ni_2MnIn Heusler alloy films // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2005. – Т. 290. – С. 591-594.
4. Krenke T. et al. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2006. – Т. 73. – №. 17. – С. 174413.
5. Yang, Z., Cong, D. Y., Huang, L., Nie, Z. H., Sun, X. M., Zhang, Q. H., et al. Large Elastocaloric Effect in a Ni-Co-Mn-Sn Magnetic Shape Memory alloy // Mater. Des. – 2016. – V. 92. – P. 932-936.
6. Sutou, Y., Imano, Y., Koeda, N., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K., et al. Magnetic and Martensitic Transformations of NiMnX ($\text{X}=\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) Ferromagnetic Shape Memory Alloys // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85. – P. 4358.
7. Ullakko, K., Huang, J. K., Kantner, C., O'Handley, R. C., and Kokorin, V. V. Large Magnetic-field-induced Strains in Ni_2MnGa Single Crystals // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 69. – P. 1966-1968.
8. Webster, P. J., Ziebeck, K. R. A., Town, S. L., & Peak, M. S. (1984). Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa . Philosophical Magazine B, 49(3), 295-310.
9. Mañosa, L., Gonzalez-Comas, A., Obradó, E., Planes, A., Chernenko, V., Kokorin, V., et al. Anomalies Related to the TA₂-Phonon-Mode Condensation in the Heusler Ni_2MnGa alloy // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 55. – P. 11068.

10. Planes, A., Obradó, E., González-Comas, A., and Mañosa, L. Premartensitic Transition Driven by Magnetoelastic Interaction in Bcc Ferromagnetic Ni₂MnGa // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 79. – P. 3926-3929.
11. Ullakko, K., Huang, J. K., Kokorin, V. V., and O'Handley, R. C. Magnetically Controlled Shape Memory Effect in Ni₂MnGa Intermetallics // *Scripta Materialia*. – 1997. – V. 36. – P. 1133-1138.
12. Brown, P. J., Bargawi, A. Y., Crangle, J., Neumann, K.-U., and Ziebeck, K. R. A. Direct Observation of a Band Jahn-Teller Effect in the Martensitic Phase Transition of Ni₂MnGa // *J. Phys. Condens. Matter*. – 1999. – V. 11. – P. 4715-4722.
13. Kamantsev A. P. et al. Magnetocaloric and thermomagnetic properties of Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga Heusler alloy in high magnetic fields up to 140 kOe // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117. – № 16.
14. Kainuma, R., Imano, Y., Ito, W., Sutou, Y., Morito, H., Okamoto, S., et al. Magnetic-field-induced Shape Recovery by Reverse Phase Transformation // *Nature*. – 2006. – V. 439. – P. 957-960.
15. Karaca, H., Karaman, I., Basaran, B., Chumlyakov, Y., and Maier, H. Magnetic Field and Stress Induced Martensite Reorientation in NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory alloy Single Crystals // *Acta Materialia*. – 2006. – V. 54. – P. 233-245.
16. Karaca, H. E., Karaman, I., Basaran, B., Ren, Y., Chumlyakov, Y. I., and Maier, H. J. Magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys-A New Actuation Mechanism with Large Work Output // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – P. 983-998.
17. Han, Z. D., Wang, D. H., Zhang, C. L., Tang, S. L., Gu, B. X., and Du, Y. W. Large Magnetic Entropy Changes in the Ni_{45.4}Mn_{41.5}In_{13.1} Ferromagnetic Shape Memory alloy // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 182507.
18. Han, Z. D., Wang, D. H., Zhang, C. L., Xuan, H. C., Zhang, J. R., Gu, B. X., et al. The Phase Transitions, Magnetocaloric Effect, and Magnetoresistance

- in Co Doped Ni-Mn-Sb Ferromagnetic Shape Memory Alloys // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 104. – P. 053906.
19. Kustov, S., Corró, M. L., Pons, J., and Cesari, E. Entropy Change and Effect of Magnetic Field on Martensitic Transformation in a Metamagnetic Ni-Co-Mn-In Shape Memory alloy // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94. – P. 191901.
 20. Liu, J., Gottschall, T., Skokov, K. P., Moore, J. D., and Gutfleisch, O. Giant Magnetocaloric Effect Driven by Structural Transitions // Nat. Mater. – 2012. – V. 11. – P. 620-626.
 21. Kihara, T., Xu, X., Ito, W., Kainuma, R., and Tokunaga, M. Direct Measurements of Inverse Magnetocaloric Effects in Metamagnetic Shape Memory alloy NiCoMnIn // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 90. – P. 214409
 22. Madiligama A. S. B. et al. Crystalline structure and magnetic behavior of the Ni₄₁Mn₃₉In₁₂Co₈ alloy demonstrating giant magnetocaloric effect // Smart Materials and Structures. – 2016. – V. 25. – № 8. – P. 085013.
 23. Yan H. L. et al. A strategy of optimizing magnetism and hysteresis simultaneously in Ni-Mn-based metamagnetic shape memory alloys // Intermetallics. – 2021. – V. 130. – P. 107063.
 24. Mañosa, L., González-Alonso, D., Planes, A., Bonnot, E., Barrio, M., Tamarit, J.-L., et al. Giant Solid-State Barocaloric Effect in the Ni-Mn-In Magnetic Shape-Memory alloy // Nat. Mater. – 2010. – V. 9. – P. 478-481.
 25. Lu, B., Xiao, F., Yan, A., and Liu, J. Elastocaloric Effect in a Textured Polycrystalline Ni-Mn-In-Co Metamagnetic Shape Memory alloy // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 105. – P. 161905.
 26. Moya, X., Kar-Narayan, S., and Mathur, N. D. Caloric Materials Near Ferroic Phase Transitions // Nature Mater. – 2014. – V. 13. – P. 439-450.
 27. Liu, J., Zhao, D., and Li, Y. Exploring Magnetic Elastocaloric Materials for Solid-State Cooling // Shap. Mem. Superelasticity. – 2017. – V. 3. – P. 192-198.
 28. Mañosa, L., and Planes, A. Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength // Adv. Mater. – 2017. – V. 29. – P. 1603607.

29. Kabirifar, P., Žerovnik, A., Ahčin, Ž., Porenta, L., Brojan, M., and Tušek, J. Elastocaloric Cooling: State-Of-The-Art and Future Challenges in Designing Regenerative Elastocaloric Devices // SV-JME. – 2019. – V. 65. – P. 615-630.
30. Kainuma, R., Oikawa, K., Ito, W., Sutou, Y., Kanomata, T., and Ishida, K. Metamagnetic Shape Memory Effect in NiMn-Based Heusler-type Alloys // J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18. – P. 1837.
31. Hu, F.-X., Shen, B.-G., and Sun, J.-R. Magnetic Entropy Change Involving Martensitic Transition in NiMn-Based Heusler Alloys // Chin. Phys. B. – 2013. – V. 22. – P. 037505.
32. Bachaga, T., Zhang, J., Khitouni, M., and Sunol, J. J. NiMn-based Heusler Magnetic Shape Memory Alloys: a Review // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2019. – V. 103. – P. 2761-2772.
33. Liu, J., Scheerbaum, N., Hinz, D., and Gutfleisch, O. Magnetostructural Transformation in Ni-Mn-In-Co Ribbons // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 92. – P. 162509.
34. Feng, Y., Sui, J. H., Gao, Z. Y., Dong, G. F., and Cai, W. Microstructure, Phase Transitions and Mechanical Properties of Ni₅₀Mn₃₄In_{16-y}Co_y Alloys // J. Alloys Comp. – 2009. – V. 476. – P. 935-939.
35. Zhang, X.-x., Miao, S.-p., and Sun, J.-f. Magnetocaloric Effect in Ni-Mn-In Co Microwires Prepared by Taylor-Ulitovsky Method // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2014. – V. 24. – P. 3152-3157.
36. Crouïgneau, G., Porcar, L., Courtois, P., Pairis, S., Mossang, E., Eyraud, E., et al. Annealing Effect on the Magnetic Induced Austenite Transformation in Polycrystalline Freestanding Ni-Co-Mn-In Films Produced by Co-sputtering // J. Appl. Phys. – 2015. – V. 117. – P. 035302. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4906224>
37. Paramanik, T., and Das, I. Near Room Temperature Giant Magnetocaloric Effect and Giant Negative Magnetoresistance in Co, Ga Substituted Ni-Mn-In Heusler alloy // J. Alloys Comp. – 2016. – V. 654. – P. 399-403.

38. Huang, L., Cong, D.Y., Ma, L., Nie, Z.H., Wang, Z. L., Suo, H. L., et al. Large Reversible Magnetocaloric Effect in a Ni-Co-Mn-In Magnetic Shape Memory alloy // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – V. 108. – P. 032405.
39. Yan, H., Zhang, Y., Xu, N., Senyshyn, A., Brokmeier, H.-G., Esling, C., et al. Crystal Structure Determination of Incommensurate Modulated Martensite in Ni-Mn-In Heusler Alloys // *Acta Materialia*. – 2015. – V. 88. – P. 375-388.
40. Yan, H., Zhang, C., Zhang, Y., Wang, X., Esling, C., Zhao, X., et al. Crystallographic Insights into Ni-Co-Mn-In Metamagnetic Shape Memory Alloys // *J. Appl. Cryst.* – 2016. – V. 49. – P. 1585-1592.
41. Ito, W., Imano, Y., Kainuma, R., Sutou, Y., Oikawa, K., and Ishida, K. Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys // *Metall. Mat Trans. A.* – 2007. – V. 38. – P. 759-766.
42. Ito, W., Nagasako, M., Umetsu, R. Y., Kainuma, R., Kanomata, T., and Ishida, K. Atomic Ordering and Magnetic Properties in the Ni₄₅Co₅Mn_{36.7}In_{13.3} Metamagnetic Shape Memory alloy // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 232503.
43. Liu, J., Aksoy, S., Scheerbaum, N., Acet, M., and Gutfleisch, O. Large Magnetostrain in Polycrystalline Ni-Mn-In-Co // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95. – P. 1746.
44. Yang, Y., Li, Z., Sánchez-Valdés, C. F., Sánchez Llamazares, J. L., Yang, B., Zhang, Y., et al. Phase Transformation and Magnetocaloric Effect of Co-doped Mn-Ni-In Melt-Spun Ribbons // *J. Appl. Phys.* – 2020. – V. 128. – P. 055110.
45. Heusler, O. Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan Aluminium-Kupferlegierungen // *Ann. Phys.* – 1934. – V. 411. – P. 155-201.
46. Yan H-L, Huang X-M and Esling C Recent Progress in Crystallographic Characterization, Magnetoresponsive and Elastocaloric Effects of Ni-Mn-In-

- Based Heusler Alloys—A Review // *Front. Mater.* – 2022. – V. 9. – P. 812984. =
47. Ravel, B., Cross, J. O., Raphael, M. P., Harris, V. G., Ramesh, R., and Saraf, L. V. Atomic Disorder in Heusler Co_2MnGe Measured by Anomalous X-ray Diffraction // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 2812-2814.
 48. Raphael, M. P., Ravel, B., Huang, Q., Willard, M. A., Cheng, S. F., Das, B. N., et al. Presence of Antisite Disorder and its Characterization in the Predicted Half-metal Co_2MnSi // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 104429.
 49. Harris, V. G., and Chen, Y. Equilibrium Chemical Disorder at the Surface of a Single-Crystal C1b NiMnSb Half-Heusler Alloy: Implications for Spintronics // *IEEE Magn. Lett.* – 2015. – V. 6. – P. 1-4.
 50. Liang, X., Bai, J., Guan, Z., Gu, J., Yan, H., Zhang, Y., et al. Revealing the Role of Site Occupation in Phase Stability, Magnetic and Electronic Properties of Ni-Mn-In Alloys by Ab Initio Approach // *J. Mater. Sci. Tech.* – 2021. – V. 83. – P. 90-101.
 51. Yan, H., Yang, B., Zhang, Y., Li, Z., Esling, C., Zhao, X., et al. Variant Organization and Mechanical Detwinning of Modulated Martensite in Ni-Mn In Metamagnetic Shape-Memory Alloys // *Acta Materialia.* – 2016. – V. 111. – P. 75-84.
 52. Lin, C., Yan, H., Zhang, Y., Esling, C., Zhao, X., and Zuo, L. Crystal Structure of Modulated Martensite and Crystallographic Correlations between Martensite Variants of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ alloy // *J. Appl. Cryst.* – 2016. – V. 49. – P. 1276-1283.
 53. Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L. M., and Bruno, P. First-principles Calculation of the Intersublattice Exchange Interactions and Curie Temperatures of the Full Heusler alloys Ni_2MnX ($\text{X}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – P. 024427.
 54. Liu, G. D., Dai, X. F., Yu, S. Y., Zhu, Z. Y., Chen, J. L., Wu, G. H., et al. Physical and Electronic Structure and Magnetism of Mn_2NiGa : Experiment and Density-Functional Theory Calculations // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74.

55. Pons, J., Chernenko, V. A., Santamarta, R., and Cesari, E. Crystal Structure of Martensitic Phases in Ni-Mn-Ga Shape Memory Alloys // *Acta Materialia*. – 2000. – V. 48. – P. 3027-3038.
56. Van Smaalen, S. Incommensurate crystal Structures // *Crystallogr. Rev.* – 1995. – V. 4. – P. 79-202.
57. Erkartal, B., Duppel, V., Niemann, R., Schultz, L., Fähler, S., Schürmann, U., et al. Structure and Composition of Magnetocaloric Ni-Mn-In-Co Thin Films on the Nanoscale-A TEM Study // *Adv. Eng. Mater.* – 2012. – V. 14. – P. 710-715.
58. Yan, H.-L., Zhang, Y., Esling, C., Zhao, X., and Zuo, L. Determination of Strain Path during Martensitic Transformation in Materials with Two Possible Transformation Orientation Relationships from Variant Self-Organization // *Acta Materialia*. – 2021. – V. 202. – P. 112-123.
59. Zhang, Y. D., Esling, C., Zhao, X., and Zuo, L. Indirect Two-Trace Method to Determine a Faceted Low-Energy Interface between Two Crystallographically Correlated Crystals // *J. Appl. Cryst.* – 2007. – V. 40. – P. 436-440.
60. Karaca, H. E., Karaman, I., Basaran, B., Lagoudas, D. C., Chumlyakov, Y. I., and Maier, H. J. On the Stress-Assisted Magnetic-Field-Induced Phase Transformation in Ni₂MnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloys // *Acta Materialia*. – 2007. – V. 55. – P. 4253-4269.
61. Turabi, A. S., Karaca, H. E., Tobe, H., Basaran, B., Aydogdu, Y., and Chumlyakov, Y. I. Shape Memory Effect and Superelasticity of NiMnCoIn Metamagnetic Shape Memory Alloys under High Magnetic Field // *Scripta Materialia*. – 2016. – V. 111. – P. 110-113.
62. Murray, S. J., Marioni, M., Allen, S. M., O'Handley, R. C., and Lograsso, T. A. 6% Magnetic-Field-Induced Strain by Twin-Boundary Motion in Ferromagnetic Ni-Mn-Ga // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 886-888.

63. Sakon, T., Yamazaki, S., Kodama, Y., Motokawa, M., Kanomata, T., Oikawa, K., et al. Magnetic Field-Induced Strain of Ni-Co-Mn-In Alloy in Pulsed Magnetic Field // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 46. – P. 995-998.
64. Jiang, L., Yang, J., Hao, H., Zhang, G., Wu, S., Chen, Y., et al. Giant Enhancement in the Magnetostrictive Effect of FeGa Alloys Doped with Low Levels of Terbium // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102. – P. 222409.
65. Barua, R., Taheri, P., Chen, Y., Koblishka-Veneva, A., Koblishka, M., Jiang, L., et al. Giant Enhancement of Magnetostrictive Response in Directionally-Solidified Fe₈₃Ga₁₇Er_x Compounds // *Materials*. – 2018. – V. 11. – P. 1039.
66. Monroe, J. A., Karaman, I., Basaran, B., Ito, W., Umetsu, R. Y., Kainuma, R., et al. Direct Measurement of Large Reversible Magnetic-Field-Induced Strain in Ni-Co-Mn-In Metamagnetic Shape Memory Alloys // *Acta Materialia*. – 2012. – V. 60. – P. 6883-6891.
67. Bruno, N. M., Wang, S., Karaman, I., and Chumlyakov, Y. I. Reversible Martensitic Transformation under Low Magnetic Fields in Magnetic Shape Memory Alloys // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – P. 40434.
68. Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Mañosa, L., et al. Magnetic Superelasticity and Inverse Magnetocaloric Effect in Ni-Mn In // *Phys. Rev. B*. – 2007. – V. 75. – P. 4414.
69. Sharma, V.K., Chattopadhyay, M. K., and Roy, S. B. Large Magnetocaloric Effect in Ni₅₀Mn_{33.66}Cr_{0.34}In₁₆ alloy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – V. 43. – P. 225001.
70. Yu, S. Y., Wei, J. J., Kang, S. S., Chen, J. L., and Wu, G. H. Large Temperature and Magnetic Field Induced Strain in Polycrystalline Ni₅₀Mn₃₆In_{14-x}Sb_x Alloys // *J. Alloys Comp.* – 2014. – V. 586. – P. 328-332.
71. Yu, S. Y., Gu, A. J., Kang, S. S., Hu, S. J., Li, Z. C., Ye, S. T., et al. Large Reversible Magnetostrain in Polycrystalline Ni₅₀Mn₃₃In_{17-x}Ga_x // *J. Alloys Comp.* – 2016. – V. 681. – P. 1-5.

72. Wiedemann, G. Magnetische Untersuchungen // Ann. Phys. – 1889. – V. 273. – P. 610-628.
73. Yu, B., Liu, M., Egolf, P. W., and Kitanovski, A. A Review of Magnetic Refrigerator and Heat Pump Prototypes Built before the Year 2010 // Int. J. Refrigeration. – 2010. – V. 33. – P. 1029-1060.
74. Kitanovski, A., and Egolf, P. W. Application of Magnetic Refrigeration and its Assessment // J. Magnetism Magn. Mater. – 2009. – V. 321. – P. 777-781.
75. Giauque, W. F., and Macdougall, D. P. Attainment of Temperatures below 1° Absolute by Demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // Phys. Rev. – 1933. – V. 43. – P. 768.
76. McMichael, R. D., Ritter, J. J., and Shull, R. D. Enhanced Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{-xFe}_x\text{O}_{12}$ // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 73. – P. 6946-6948.
77. Hashimoto, T., Kuzuhara, T., Matsumoto, K., Sahashi, M., Inomata, K., Tomokiyo, A., et al. Investigation of the Magnetic Refrigerant for the Ericsson Magnetic Refrigerator // Jpn. J. Appl. Phys. – 1987. – V. 26. – P. 1673.
78. Brown, G. V. Magnetic Heat Pumping Near Room Temperature // J. Appl. Phys. – 1976. – V. 47. – P. 3673-3680.
79. Pecharsky, V. K., and Gschneidner, Jr., K. A., Jr. Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 78. – P. 4494-4497.
80. Luo, Q., and Wang, W. H. Rare Earth Based Bulk Metallic Glasses // J. Non Crystalline Sol. – 2009. – V. 355. – P. 759-775.
81. Nirmala, R., Morozkin, A. V., and Malik, S. K. Magnetocaloric Effect in Rare-Earth Intermetallics: Recent Trends // Pramana- J. Phys. – 2015. – V. 84. – P. 977-985.
82. Li, L., and Yan, M. Recent Progresses in Exploring the Rare Earth Based Intermetallic Compounds for Cryogenic Magnetic Refrigeration // J. Alloys Comp. – 2020. – V. 823. – P. 153810.

83. Tegus, O., Brück, E., Zhang, L., Dagula, K., Buschow, K. H. J., and de Boer, F. R. Magnetic-phase Transitions and Magnetocaloric Effects // *Physica B: Condensed Matter*. – 2002. – V. 319. – P. 174-192.
84. Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Mañosa, L., et al. Inverse Magnetocaloric Effect in Ferromagnetic Ni-Mn-Sn Alloys // *Nat. Mater.* – 2005. – V. 4. – P. 450-454.
85. Brown, L. C. The Thermal Effect in Pseudoelastic Single Crystals of β CuZnSn // *Mta.* – 1981. – V. 12. – P. 1491-1494.
86. Goetzler, W., Zogg, R., Young, J., and Johnson, C. Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-vapor-compression HVAC Technologies. – USA: US Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Building Technologies Office, 2014.
87. Nikitin, S. A. Magnetoelastic and Elastocaloric Effects in Rare-Earth Metals, Their Alloys and Compounds in the Region of Magnetic Phase Transitions // *Mosc. Univ. Phys.* – 2011. – V. 66. – P. 519-533.
88. Cazorla, C. Novel Mechanocaloric Materials for Solid-State Cooling Applications // *Appl. Phys. Rev.* – 2019. – V. 6. – P. 041316.
89. Zhang, J., Xu, Y., An, S., Sun, Y., Li, X., and Li, Y. Giant Mechanocaloric Materials for Solid-State Cooling // *Chin. Phys. B.* – 2020. – V. 29. – P. 076202.
90. Huang, X.-M., Wang, L.-D., Liu, H.-X., Yan, H.-L., Jia, N., Yang, B., et al. Correlation between Microstructure and Martensitic Transformation, Mechanical Properties and Elastocaloric Effect in Ni-Mn-Based Alloys // *Intermetallics*. – 2019. – V. 113. – P. 106579.
91. Huang, Y. J., Hu, Q. D., Bruno, N. M., Chen, J.-H., Karaman, I., Ross, J. H., et al. Giant Elastocaloric Effect in Directionally Solidified Ni-Mn-In Magnetic Shape Memory alloy // *Scripta Materialia*. – 2015. – V. 105. – P. 42-45

92. Cheng, P., Zhou, Z., Chen, J., Li, Z., Yang, B., Xu, K., et al. Combining Magnetocaloric and Elastocaloric Effects in a Ni₄₅Co₅Mn₃₇In₁₃ alloy // J. Mater. Sci. Tech. – 2021. – V. 94. – P. 47-52.
93. Bechtold, C., Chluba, C., Lima de Miranda, R., and Quandt, E. High Cyclic Stability of the Elastocaloric Effect in Sputtered TiNiCu Shape Memory Films // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 101. – P. 091903.
94. Qian, S., Ling, J., Hwang, Y., Radermacher, R., and Takeuchi, I. Thermodynamics Cycle Analysis and Numerical Modeling of Thermoelastic Cooling Systems // Int. J. Refrigeration. – 2015. – V. 56. – P. 65-80.
95. **[*A2] D. D. Kuznetsov**, E. I. Kuznetsova, A. V. Mashirov, A. S. Loshachenko, D. V. Danilov, V. I. Mitsiuk, A. S. Kuznetsov, V. G. Shavrov, V. V. Koledov and P. Ari-Gur Magnetocaloric effect, structure, spinodal decomposition and phase transformations Heusler alloy Ni-Mn-In // Nanomaterials. – 2023. – V. 13. – №. 8. – P. 1385. [Q1, УБС1]
96. **[*A1] Д. Д. Кузнецов**, Е. И. Кузнецова, А. В. Маширов, А. С. Лошаченко, Д. В. Данилов, Г. А. Шандрюк, В. Г. Шавров, В. В. Коледов In situ ТЕМ-исследование фазовых превращений в нестехиометрическом сплаве Гейслера Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63. – №. 11. – С. 1725-1731. [Q3, УБС1]
97. **[*A3] Dmitriy Kuznetsov**, Elena Kuznetsova, Alexey Mashirov, Denis Danilov, Georgiy Shandryuk, Irek Musabirov, Igor Shchetinin, Alexey Prokunin, Svetlana von Gratowski and Vladimir Shavrov Influence of the Cooling Rate on Austenite Ordering and Martensite Transformation in a Non-Stoichiometric Alloy Based on Ni-Mn-In // Journal of Composites Science. – 2023. – V. 7. – №. 12. – P. 514. [Q1, УБС2]
98. **[*A4] Д.Д. Кузнецов**, А.В. Маширов, Е.И. Кузнецова, А.В. Прокунин, Д.В. Данилов, И.И. Мусабиров, В.В. Коледов, В.Г. Шавров Структурные домены аустенита нестехиометрических сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In // Журнал радиоэлектроники. – 2024. – №. 5 [УБС1]

99. **[*A5] D.D. Kuznetsov**, E.I. Kuznetsova, D.V. Danilov, I.I. Musabirov, A.V. Prokunin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov High-temperature treatment of functional Heusler alloy $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ thin foils for microsystem devices and electronics // Журнал радиоэлектроники. – 2024. – №. 04. [УБС1]
100. **[*A7] Kuznetsov D.**, Kuznetsova E., Mashirov A., Kamantsev A., Danilov D., Shandryuk G., Taskaev S., Musabirov I., Gaifullin R., Kolkov M., Koledov V., Ari-Gur P. Structure and Magnetic Properties of Vanadium-Doped Heusler Ni-Mn-In Alloys // Nanomaterials. – 2025. – V. 15(19). – P. 1466. [Q1, УБС1]
101. Kaletina Y. V. et al. Crystallographic specific features of the martensitic structure of $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ alloy // Physics of the Solid State. – 2017. – V. 59. – P. 2008-2015.
102. Yu. V. Kaletina, N. Yu. Frolova, V. M. Gundyrev, A. Yu. Kaletin Phase Transformations and Structure of Ni-Mn-In Alloys with Varying Ratio Ni/Mn // Physics of the Solid State. – 2016. – V. 58. – P. 1663-1670.
103. Entel P. et al. Probing glassiness in Heuslers via density functional theory calculations // Frustrated Materials and Ferroic Glasses. – 2018. – P. 153-182.
104. Liu J., Liu Z., Jin X. Origin of tweed in Au-Cu-Al alloys // Philosophical Magazine. – 2014. – V. 94. – № 1. – P. 56-72.
105. Yano T. et al. Interaction between magnetic domain walls and antiphase boundaries in $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Al}, \text{Ga})$ studied by electron holography and Lorentz microscopy // Materials transactions. – 2007. – V. 48. – № 10. – P. 2636-2641.
106. Sagaradze V.V., Belozarov Y.V., Pecherkina N.L., Mukhin M.L., Zaynutdinov Y.R. The shape memory effect in high-strength precipitation-hardening austenitic steels // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – V. 438-440. – P. 812-815.
107. Sagaradze V.V., Belozarov Y.V., Mukhin M.L., Zaynutdinov Y.R., Pecherkina N.L., Zavalishin V.A. A New Approach to Creation of High-

- Strength Austenitic Steels with a Controlled Shape-Memory Effect // Phys. Met. Metallogr. – 2006. – V. 101. – P. 506-512.
108. Е.В. Коновалова, О.Б. Перевалова, Н.А. Конева, А.И. Смирнов, Э.В. Козлов Влияние антифазной доменной структуры на параметр дальнего атомного порядка в сплаве Ni₃Mn со сверхструктурой L12 // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – № 10. – С. 2000-2003.
 109. Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A. Design and development of Ti-Ni, Ni-Mn-Ga and Cu-Al-Ni-based alloys with high and low temperature shape memory effects // Materials. – 2019. – V. 12. – P. 2616.
 110. В. Г. Пушин, В. В. Кондратьев, В. А. Хачин. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, **1998**. 368 с. ISBN 5-7691-0748-0
 111. Kuranova N. N., Makarov V. V., Pushin V. G. Features of Decomposition and the Mechanical Properties of an Aging Shape Memory Ti₄₉Ni₅₁ Alloy Subjected to Heat Treatment // Physics of Metals and Metallography. – 2024. – Т. 125. – №. 2. – С. 166-174.
 112. **[*A6]** V. G. Shavrov, D. A. Karpukhin, **D. D. Kuznetsov**, E. V. Morozov, V. V. Koledov, Y. S. Koshkidko, A. V. Mashirov, I. I. Musabirov, A. M. Aliev, A. G. Gamzatov, N. Z. Abdulkadirova, S. V. Taskaev Phase Transformations and the Magnetocaloric Effect in Heusler Alloys of the Family Ni_{51-x}Mn_{33.4}In_{15.6}V_x // Physics of Metals and Metallography. – 2024. – V. 125. – №. 14. – P. 1927-1934. [Q3, УБС2]
 113. Aliev A. M. et al. Degradation of the magnetocaloric effect in Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3} in a cyclic magnetic field // Physics of the Solid State. – 2020. – V. 62. – P. 837-840.
 114. Fayzullin R. R. et al. Direct and inverse magnetocaloric effect in Ni_{1.81}Mn_{1.64}In_{0.55}, Ni_{1.73}Mn_{1.80}In_{0.47}, and Ni_{1.72}Mn_{1.51}In_{0.49}Co_{0.28} Heusler alloys // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2016. – V. 61. – P. 1129-1138.

115. Batdalov A. B. et al. On the nature of the magnetocaloric effect in the Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ Heusler alloy in cyclic magnetic fields // Journal of Applied Physics. – 2021. – V. 129. – № 12.
116. Khachaturyan A.G., Shapiro S.M., Semenovskaya S. Adaptive phase formation in martensitic transformation // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 43. – P. 10832.
117. Kaufmann S., Niemann R., Thersleff T., Rößler U., Heczko O., Buschbeck J., Holzapfel B., Schultz L., Fähler S. Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily // New J. Phys. – 2011. – V. 13. – P. 053029.
118. Chulist R., Wójcik A., Sozinov A., Tokarski T., Faryna M., Schell N., Skrotzki W., Li B., Sehitoglu H., Li X., Maziarz W. Adaptive Phase or Variant Formation at the Austenite/Twinned Martensite Interface in Modulated Ni-Mn-Ga Martensite // Adv. Funct. Mater. – 2024. – P. 2307322.
119. Le Zhou, Matthew M. Schneider, Anit Giri, Kyu Cho, Yongho Sohn Microstructural and crystallographic characteristics of modulated martensite, non-modulated martensite, and pre-martensitic tweed austenite in Ni-Mn-Ga alloys // Acta Materialia. – 2017. – V. 134.
120. Lega P., Karstev A., Nedospasov I., Lv S., Lv S., Tabachkova N., Irzhak A., Orlov A., Koledov V. Blocking of martensitic transition at the nanoscale in the Ti₂NiCu wedge // Phys. Rev. – 2020. – V. 101. – P. 214111.
121. **[*A8] D.D. Kuznetsov**, E.V. Morozov, V.V. Koledov, A.L. Koledov, S.S. Zhdanov, V.M. Povarnitsyn, A.V. Nezhentsev, E.I. Kuznetsova, D.V. Danilov, A.V. Golovchan, O.V. Kovalev, G.A. Shandriuk Thermodynamic model for describing the features of phase transitions in vanadium-doped Ni-Mn-In Heusler alloys // Журнал радиоэлектроники. – 2025. – №. 11. DOI [YBC1]
122. Sokolovskiy V.V. et al. Achieving large magnetocaloric effects in Co- and Cr substituted Heusler alloys: Predictions from first-principles and Monte Carlo studies // Physical Review B. – 2015. – V. 91. – № 22. – P. 220409.

123. Buchel'nikov V.D. et al. Phase diagrams of Heusler alloys with inversion of the exchange interaction // JETP Letters. – 2007. – V. 85. – № 11. – P. 560-564.
124. Buchelnikov V.D. et al. New Heusler alloys with a metamagnetostructural phase transition // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2008. – V. 72. – № 4. – P. 564-568.
125. Buchelnikov V.D. et al. Phase transitions in Heusler alloys with exchange inversion // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – V. 320. – № 14. – P. e175-e178.

БЛАГОДАРНОСТИ

Прежде всего, я хочу выразить глубокую благодарность своему научному руководителю, д.ф.-м.н. Виктору Викторовичу Коледову за помощь в определении темы, постановке целей и задач исследования, возможность проводить эксперименты, за опыт обсуждения результатов изучаемых явлений, что стало фундаментом моей научной работы. Выражаю искреннюю благодарность коллективу Лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. В частности, Каманцеву А.П. за помощь, ценные рекомендации и конструктивную критику по проведению прямых экспериментальных измерений и обсуждению результатов, Морозову Е.В. за обсуждения теоретической интерпретации экспериментальных результатов, Маширову А.В. за дискуссии по структурным свойствам материалов. Огромная благодарность выражается кафедре «Магнетизма» физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, а именно Александру Бориславичу Грановскому и Николаю Сергеевичу Перову как ведущей организации. Сердечная признательность и благодарность выражается оппонентам: Пушину Владимиру Григорьевичу (доктор физико-математических наук, профессор ИФМ им. М.Н. Михеева УроРАН) и Сундееву Роману Вячеславовичу (доктор физико-математических наук, доцент РТУ МИРЭА). Я высоко ценю вклад и искренне благодарю коллектив коллег Челябинского государственного университета: Соколовского В.В., Ерагер К.Р., Матюнину М.В., Бучельникова В.Д., Бычкова И.В., Таскаева С.В., Загребина М.А. и Кузьмина Д.А., беседы и совместная работа с которыми значительно улучшили мое понимание фундаментальных основ и первопринципных методов моделирования, а также за проведение магнитных измерений. Выражаю глубокую признательность коллегам из Лаборатории физики низких температур и магнетизма Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН за нестандартные подходы к решению сложных задач в области прямых измерений. Выражаю признательность коллегам из

ИПСМ РАН: Мусабирову И.И. и Гайфуллину Р.Ю. за синтез образцов, без которых экспериментальные исследования были бы невозможны. Сердечная признательность и благодарность Шандрюку Георгию Александровичу (ИНХС РАН) за проведение исследований термических свойств. Особая благодарность выражается Междисциплинарному ресурсному центру по направлению "Нанотехнологии" (СПбГУ), а именно Лошаченко Антону Сергеевичу и Данилову Денису Васильевичу за все исследования, связанные с электронной микроскопией и пробоподготовкой. Благодарю Щетинина Игоря Викторовича (НИТУ МИСИС) за проведение рентгеноструктурных исследований.

Бесконечная благодарность всем своим школьным (школа №181) и институтским учителям (УрФУ). Особенная благодарность родителям – Кузнецову Д.Д. и Кузнецовой Е.И., без их поддержки ничего бы не получилось!