

УДК 537.634;537.638;538.91

І. М. Главацький, Н. І. Главацька

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України, Київ

ТЕМПЕРАТУРНА ЕВОЛЮЦІЯ МАРТЕНСИТНОЇ СТРУКТУРИ МОНОКРИСТАЛІВ СПЛАВІВ Ni-Mn-Ga

Досліджено температурну стабільність та еволюцію кристалічної та магнітної структури монокристалів сплавів Ni-Mn-Ga-(Cu, Fe) нестехіометричного складу з модульованою (5R) та немодульованою (2M) тетрагональною кристалічними ґратками мартенситної фази та її кореляції з функціональними властивостями. Використано методи рентгенівського дифракційного аналізу, нейтронографії, дилатометрії, низькопольової магнітної сприйнятливості та вимірювання магніто механічних властивостей за допомогою магніто-дилатометричного комплексу високої роздільної здатності (100 нм). Знайдено, що кристалічна структура досліджених мартенситів стабільна в усьому інтервалі температур їхнього існування. Глибоке охолодження (до 4 К) призводить до сильно анізотропної зміни параметрів ґратки, що викликає перестроєння морфології двійникової та магнітної доменної структури мартенситу завдяки релаксації залишкових та термічних напружень. Саме цей факт призводить до різкої зміни магнітних, магніто механічних та транспортних властивостей з охолодженням до температури близько 200 К. Вперше експериментально спостережено антиферромагнітне (AFM) впорядкування мартенситної фази у сплавах на основі Ni-Mn-Ga-Cu. AFM-компонент виникає при температурах, нижчих за 100 К, співіснуючи з феромагнітним впорядкуванням до 4 К.

ВСТУП

Завдяки існуванню фази термопружного феромагнітного мартенситу сплави на основі Ni-Mn-Ga мають унікальний набір функціональних властивостей: магнітострикція, термічна, термомеханічна та магнітотермічна пам'ять форми, псевдопружність, магнітокалоричний ефект, особливі транспортні властивості тощо. Тому вони є перспективними багатофункціональними матеріалами [10, 23] для технічного застосування як актуатори, сенсори, перемикачі та ін.

Для створення нового перспективного класу багатофункціональних матеріалів для космічної техніки необхідні дослідження температурної стабільності та еволюції кристалічної структури, її кореляції з магнітною структурою.

МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

В роботі досліджено монокристали сплавів Ni-Mn-Ga-(X) нестехіометричного складу, що мають модульовану (10M) та немодульовану (2M) тетрагональну кристалічну ґратку мартенситної фази. Полікристалічні зливки було виготовлено

з чистих (99.99 %) вихідних металів методом дугової плавки у захисній атмосфері аргону при підвищеному тиску для зменшення втрат марганцю через випаровування, та чотири рази переплавлено для підвищення хімічної гомогенності. Монокристали вирощено за методом охолодження у полі вертикального градієнта температур [17] із наступною термообробкою в захисній аргонній атмосфері для гомогенізації (72 год при $T = 1273$ К) та впорядкування L2₁-фази (48 год при $T = 1073$ К). Монокристалічні зразки для досліджень були вирізані алмазною пилою паралельно до площини {100} з наступним шліфуванням та електрополіруванням у спиртовому розчині 25 % HNO₃.

Для з'ясування та дослідження еволюції кристалічної структури монокристалів з температурою використовувались нейтронографічні методи та метод рентгенівського дифракційного аналізу. Температури фазових перетворень визначались методами дилатометрії та низькопольової магнітної сприйнятливості. Магніто механічні властивості досліджено за допомогою магнітодилатометричного комплексу високої роздільної здатності (100 нм) [1].

Нейтронографічні дослідження зразків проводились в Інституті Лауе-Ланжевена (ILL, Гренобль) та Берлінському центрі нейтронних досліджень (BENSC, Берлін). Для досліджень використовувались монокристалні дифрактометри D15, D10 (ILL) та E2 (BENSC). Дослідження температурної стабільності кристалічної структури зразків проводились *in-situ* у діапазоні температур від 4 до 350 К із використанням термостата «Orange syofurnace OF-2» та криостата замкненого циклу «Displex».

ДОСЛІДЖЕНІ МАТЕРІАЛИ ТА ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ

В табл. 1 подано хімічний склад, температури початку та кінця прямого та зворотного мартенситних перетворень (M_S , M_F , A_S , A_F) та точки Кюрі (T_C). На рис. 1 приведено отримані темпе-

ратурні залежності низькопольової магнітної сприйнятливості та дилатації, які використовувались для визначення температур прямого та зворотного мартенситних перетворень та температури Кюрі.

Кристалічну структуру мартенситної та аустенітної фаз було визначено методами порошкової та монокристалічної рентгено- та нейтронографії (рис. 2, 3 та табл. 2). Порошки було отримано розмеленням вирізаних частинок монокристалів вагою 0.2–0.4 г до розміру частинок 5–30 мкм, які потім відпалювались при температурі $T = 800$ °С для релаксації дефектів та залишкових напружень.

Надструктурна модуляція кристалічної ґратки мартенситної фази відбувається за системою $[101]\&[10-1]_{\text{ОЦТ}}$. У табл. 3 подано співвідношення реальної кристалічної ґратки мартенситу

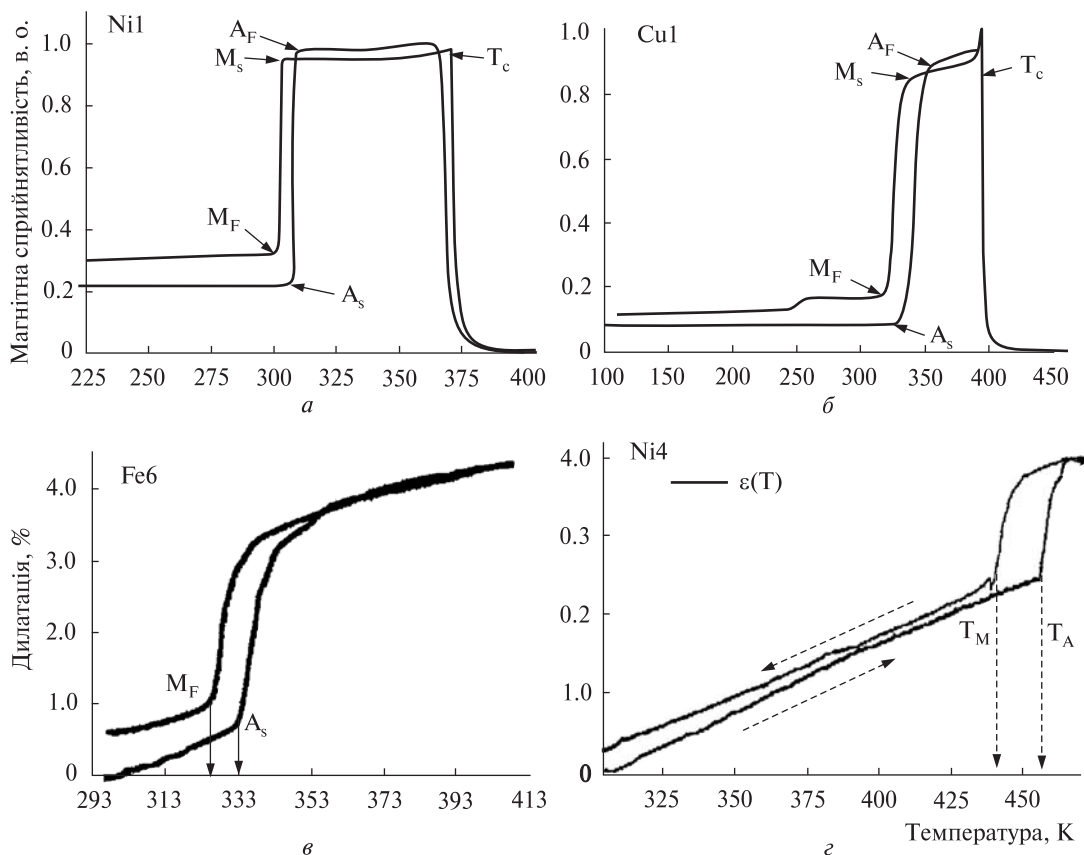


Рис. 1. Температурні залежності при фазових перетвореннях: а, б — магнітної сприйнятливості (монокристали сплавів Ni1, Cu1); в, з — дилатації (монокристали сплавів Fe6, Ni4)

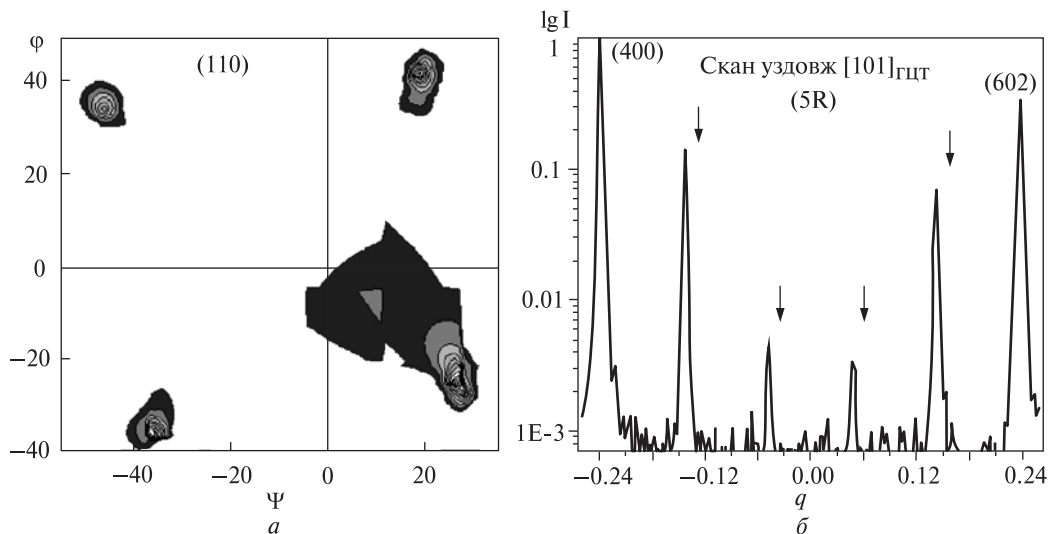


Рис. 2. Полосна рентгенодифракційна фігура (110) для кристалографічного орієнтування монокристалу Ni1 (а) та скан уздовж $q = [h0l]$ оберненого простору для визначення надструктурної модуляції мартенситу (б)

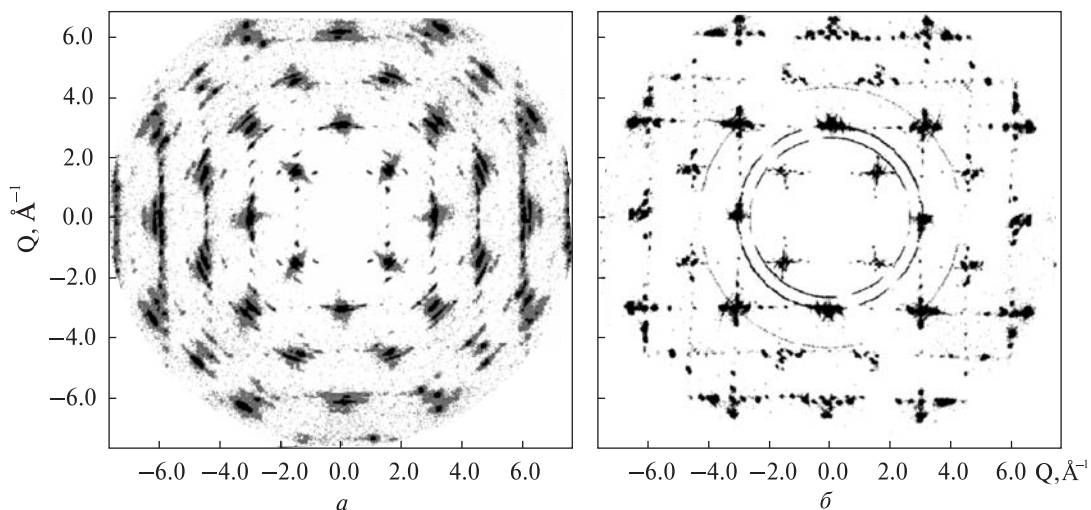


Рис. 3. Площини оберненого простору монокристалів Cu2 (а) та Fe6 (б) (довжина хвилі $\lambda = 1.21 \text{ \AA}$, дифрактометр E2, BENSC), вісь зони — $[0k0]_{\text{ГЦТ}}$, $T = 293 \text{ K}$

Таблиця 1. Хімічний склад та температури фазових перетворень

Сплав	Ni, at %	Mn, at %	Ga, at %	X	X, at %	M_S , K	M_F , K	A_S , K	A_F , K	T_C , K
Ni1	50.5	28.2	21.3	—	—	303	301	307	309	370
Ni2	49.6	28.4	22	—	—	306	304	310	313	372
Ni3	47.7	31.2	21.1	—	—	304	303	313	314	372
Ni4	53.3	19.1	27.6	—	—	450	440	456	465	360
Ni5	53.3	24.6	22.1	—	—	465	459	468	475	364
Fe2	49.4	27.5	21.3	Fe	1.8	316	312	327	332	386
Fe6	49.2	19.4	25.0	Fe	6.4	336	325	332	343	389
Cu1	49.4	23.3	25.6	Cu	1.7	339	317	326	353	393
Cu2	47.3	25.5	24.5	Cu	2.7	365	360	385	390	386

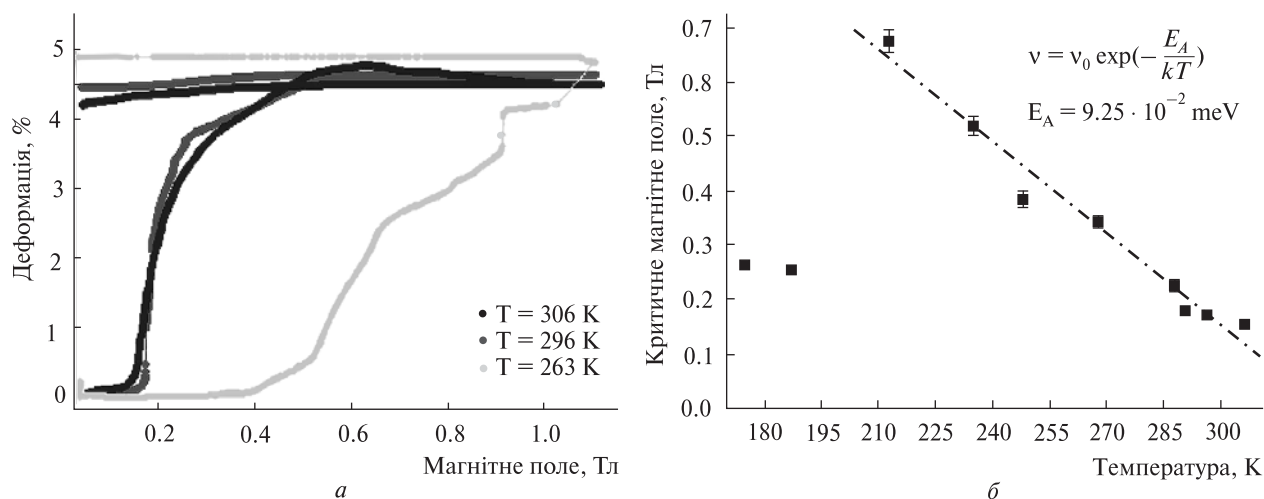


Рис. 4. Магнітоіндуковані деформації у мартенситній фазі монокристалічного зразка сплаву Ni1 при різних температурах (а) та температурна залежність критичного поля, необхідного для лавиноподібного руху двійникових границь мартенситу (б)

сплавів Ni-Mn-Ga та різних типів наближених ґраток, що використовуються у літературі.

ТЕМПЕРАТУРНА ЕВОЛЮЦІЯ МАРТЕНСИТНОЇ ФАЗИ МОНОКРИСТАЛІВ СПЛАВІВ NI-MN-GA

Магнітні та магнітомеханічні функціональні властивості монокристалів у мартенситній фазі мають сильну температурну залежність. Наприклад, як показано на рис. 4, охолодження впливає як на величину критичного магнітного поля, так і на максимальне значення досягнутих магнітопластичних деформацій у 5R-мартенситі. Величина критичного поля, необхідного для активації двійникових границь, має лінійну залежність від температури (рис. 4, б) в широкому температурному регіоні порядку 100 К від мартенситного перетворення до 200 К, що пояснюється зниженням рухливості двійникових границь з охолодженням через закріплення двійникуючих дислокацій дефектами. Проте при температурі $T \approx 200$ К ця залежність зникає, і в інтервалі від 200 до 160 К величина критичного поля різко зменшується до $H_{SW} = 0.26$ Тл при $T = 190$ К. Тобто, рухливість двійникових границь знову різко зростає, але при подальшому зниженні температури вона швидко знижується.

На рис. 5 показано перерозподіл нейтронних дифракційних піків у монокристалі Ni1 під дією

магнітного поля, що відображає перерозподіл мартенситних двійникових варіантів відповідно до напрямку прикладеного поля: при $T = 98$ К прикладене магнітне поле вже не впливає на

Таблиця 2. Кристалічна структура досліджених сплавів

Сплав	Елементарна комірка, група симетрії та параметри ґратки	
	Мартенсит (наближення)	Аустеніт, ГЦК $Fm-3m$
Ni1	(ОЦТ) $I4/mmm$, $a = 4.21 \text{ \AA}$, $c = 5.6 \text{ \AA}$	$a = 5.85 \text{ \AA}$
Ni2	(ОЦТ) $I4/mmm$, $a = 4.20 \text{ \AA}$, $c = 5.58 \text{ \AA}$	$a = 5.85 \text{ \AA}$
Ni3	(ОЦТ) $I4/mmm$, $a = 4.22 \text{ \AA}$, $c = 5.59 \text{ \AA}$	$a = 5.85 \text{ \AA}$
Ni4	ОЦТ, $I4/mmm$, $a = 3.82 \text{ \AA}$, $c = 6.66 \text{ \AA}$	$a = 5.85 \text{ \AA}$
Ni5	ОЦТ, $I4/mmm$, $a = 3.81 \text{ \AA}$, $c = 6.63 \text{ \AA}$	$a = 5.85 \text{ \AA}$
Fe2	(ОЦТ) $I4/mmm$, $a = 4.21 \text{ \AA}$, $c = 5.63 \text{ \AA}$	$a = 5.84 \text{ \AA}$
Fe6	$Immm$, $a = 6.25 \text{ \AA}$, $b = 5.85 \text{ \AA}$, $c = 5.61 \text{ \AA}$	$a = 5.85 \text{ \AA}$
Cu1	(ОЦТ) $I4/mmm$, $a = 4.20 \text{ \AA}$, $c = 5.48 \text{ \AA}$	$a = 5.91 \text{ \AA}$
Cu2	$Immm$, $a = 6.76 \text{ \AA}$, $b = 5.86 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$	$a = 6.00 \text{ \AA}$

Таблиця 3. Співвідношення різних типів наближення кристалічної ґратки

Аустеніт	Мартенсит					
ГЦК	ГЦТ*	ОЦТ* ¹	5R	10M	7R	14M
[100]	[100]	[110]	[105]	[1 0 10]	[107]	[1 0 14]
[001]	[001]	[001]	[010]	[0 1 0]	[010]	[0 1 0]

* — наближення, ¹ — реальна структура сплавів з немодульованим ОЦТ мартенситом (Ni4, Ni5)

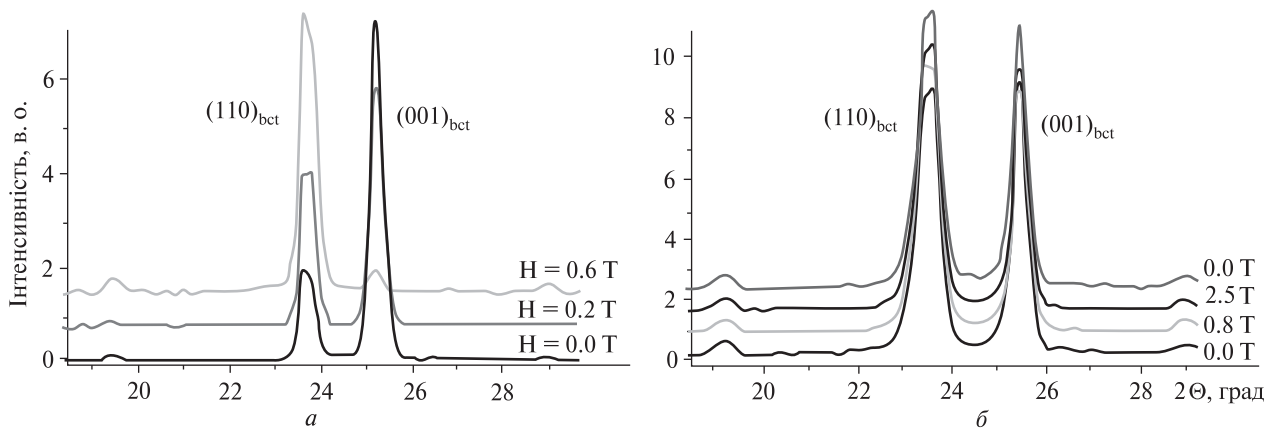


Рис. 5. Переорієнтація мартенситних двійникових варіантів у монокристалічному зразку сплаву Ni1 під дією магнітного поля: *a* — $T = 290$ К, магнітне поле вигідно орієнтоване до $(110)_{\text{ОЦТ}}$; *б* — $T = 98$ К, магнітне поле не спричиняє передвійникання мартенситу

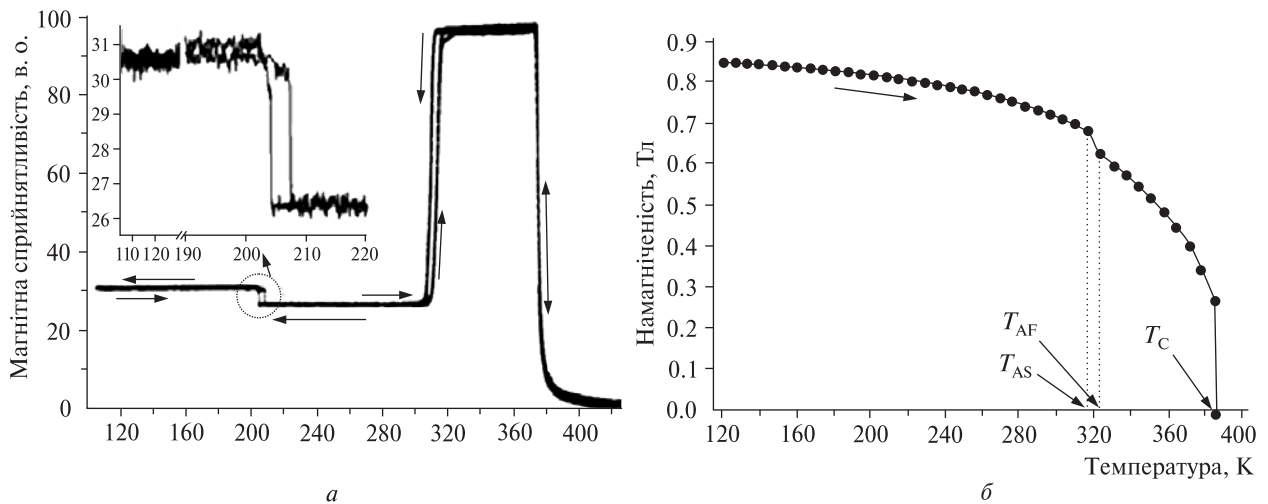


Рис. 6. Температурні залежності для монокристалу Ni1: *a* — низькопольової магнітної сприйнятливості, *б* — намагніченості насичення ($H = 1.5$ Тл)

двійниковий стан мартенситу, отже границі стають остаточно заблокованими.

Для визначення фізичного механізму цієї аномальної поведінки проведено серії експериментальних досліджень, що поєднали вимірювання температурної залежності низькопольової магнітної сприйнятливості та намагніченості насичення, приклад яких наведено на рис. 6 для монокристалу Ni1. Видно, що з охолодженням у феромагнітній мартенситній фазі монокристалу сплаву Ni1 відбувається певний «стрибок» магнітної сприйнятливості при $T = 204$ К, що

характеризується малим гістерезисом ($\delta T = 4$ К). Проте на температурній залежності намагніченості насичення (рис. 6, б) того ж монокристалу у полі $H = 1.5$ Тл жодних аномалій не спостерігається. Для визначення природи цього феномену проведено детальні дослідження кристалічної структури монокристалів сплавів та її температурної залежності в усьому інтервалі температур існування мартенситної фази.

Раптові зміни температурної залежності магнітної сприйнятливості зазвичай розглядаються як ознаки структурних фазових перетворень або

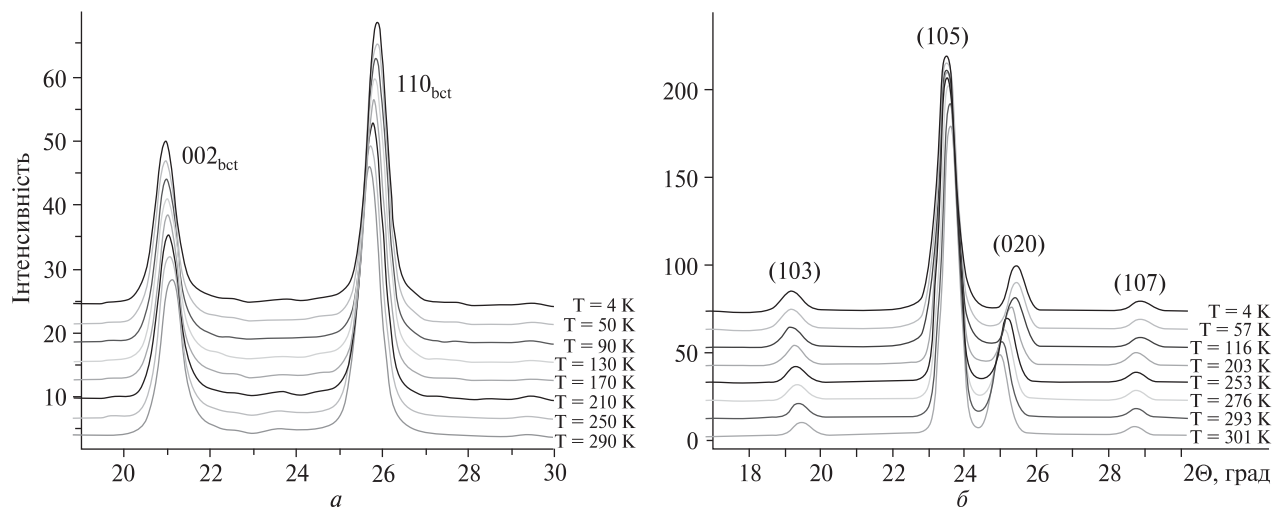


Рис. 7. Результати нейтронних термодифрактометричних досліджень кристалічної структури мартенситу при глибокому охолодженні у 2М- (а, монокристал Ni4) та 5R- (б, монокристал Ni1) типів мартенситу

магнітних переходів. Тому аномалії температурної залежності, аналогічні до представленої на рис. 6 при $T = 200$ К, зазвичай вважаються ознакою міжмартенситного перетворення. Проте, як правило, наявної інформації недостатньо для такого твердження, оскільки прямим доказом структурних змін є лише прямі нейтроно- або рентгенотермодифрактометричні дослідження у питомому температурному діапазоні. Метод дифракції нейтронів при високій глибині проникнення чутливий як до кристалічної (ядерної), так і магнітної структури, що дозволяє дослідити повний об'єм масивного монокристалічного зразка. Комбінація цих властивостей забезпечує істотну перевагу перед рентгенівською дифракцією, а особливо — перед ТЕМ, що надає інформацію лише для тонкоплівкового зразка. Структура тонкої плівки істотно відрізняється від структури масивного кристалу. Через високу магнітокристалічну анізотропію мартенситу, який завдяки поверхневому розмагніченню створює значні напруги у зразку, а також через сильно неоднорідне локальне нагрівання електронним пучком результати ТЕМ-досліджень зразка сильно спотворюються. Це робить неможливим їхнє порівняння з результатами рентгено- чи нейтронографічних досліджень. Крім того, у даному випадку результати ТЕМ-досліджень слід розглядати із значним застере-

женням. Аби отримати надійну інформацію про температурну еволюцію кристалічної та магнітної структури у масивному монокристалічному матеріалі, проведено серії нейтронографічних досліджень в Інституті Лауе-Ланжевена (ILL, дифрактометр D10, Франція) та Берлінському центрі нейтронних досліджень (BENSC, дифрактометр E2). Найбільш показові результати дифракційних досліджень наведено на рис. 7–9.

Отже, кристалічна 5R-ґратка мартенситу є стабільною в усьому температурному діапазоні існування мартенситної фази — до 4 К (рис. 7, 8). Однак, як впливає з рис. 8, в, дифузне розсіяння різко зростає в інтервалі 200–220 К при охолодженні, даючи початок дифузним хордам уздовж $[110]_{\text{ГЦТ}}$ стержнів надструктурних сателітів, як позначено чорними лініями.

Оскільки нейтрон має магнітний момент та спин, за допомогою нейтронографії можна дослідити еволюцію магнітної структури мартенситу з температурою, застосовуючи спеціальну геометрію розсіяння. Інтегральна інтенсивність рефлексу пропорційна квадрату амплітуди розсіяння $\mathfrak{I} \approx F_{hkl}^2$, а у випадку неполяризованих нейтронів ядерне та магнітне розсіяння є фазово-незалежними: $F_{hkl}^2 = F_{hkl}^{2(nukl)} + F_{hkl}^{2(magn)}$, де $F_{hkl}^{magn} = \sum_{\nu} f_{\nu}^{magn} Q_{hkl,\nu} e^{[2\pi i(hx_{\nu} + ky_{\nu} + lz_{\nu})]}$ — амплітуда магнітного розсіяння (рис. 6), $Q_{hkl,\nu} = m_{\nu} -$

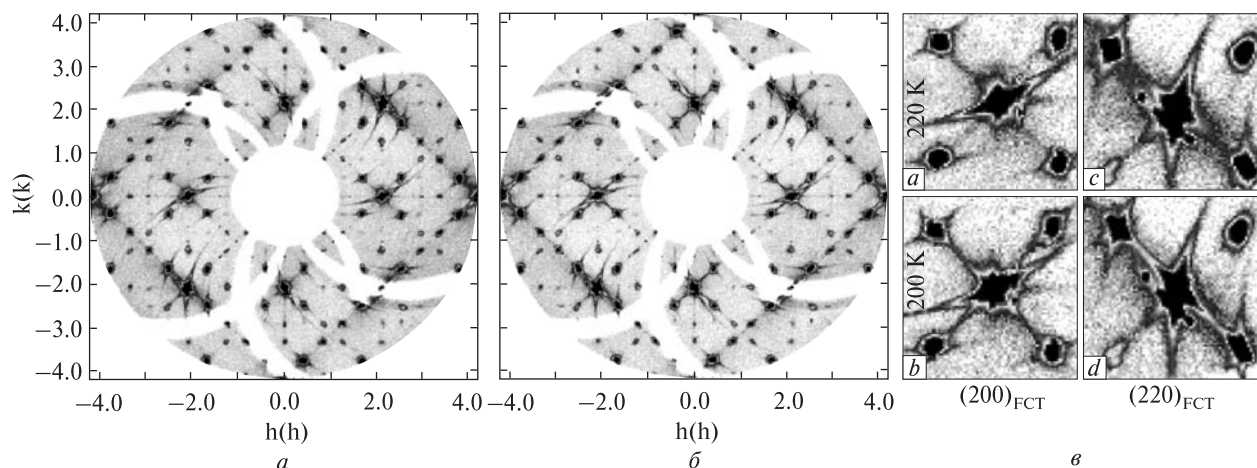


Рис. 8. Приклади нейтронних термодифрактометричних досліджень монокристалу Ni1 — (0k0) площина оберненого простору 5R-мартенситу при охолодженні від $T = 290$ К (а) до 4 К (б) та фрагменти (0k0) площини при $T = 220$ і 200 К навколо $(200)_{\text{ГЦТ}}$ і $(220)_{\text{ГЦТ}}$ рефлексів (в)

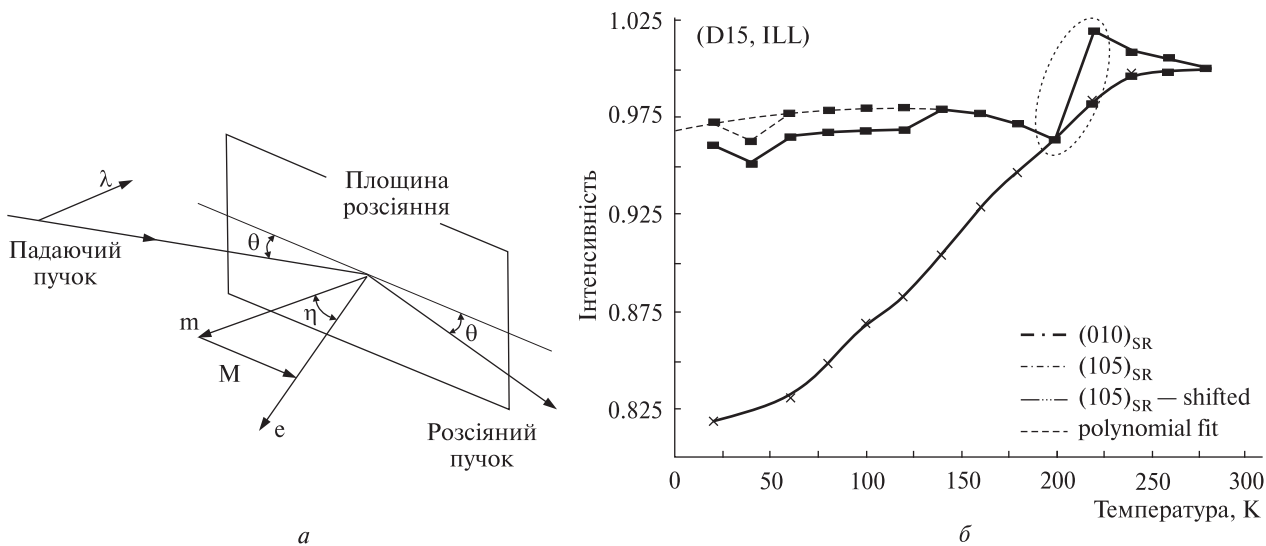


Рис. 9. Геометрія магнітного розсіяння (а) та порівняння температурної залежності інтегральної інтенсивності головних рефлексів (б): $(010)_{\text{SR}}$ — ядерного структурного, без магнітного внеску розсіювання, завдяки геометрії та $(105)_{\text{SR}}$ — з найсильнішим магнітним внеском розсіювання

— $(\mathbf{e}_{hkl} \mathbf{m}_v) \mathbf{e}_{hkl}$, та \mathbf{m}_v — магнітний момент окремого атома елементарної комірки, \mathbf{e}_{hkl} — одиничний вектор розсіяння, v — номер атома в комірниці, та hkl — індекси Міллера.

На рис. 9 показано температурну залежність інтегральної інтенсивності після еліптичного інтегрування, двох головних рефлексів з 800 досліджених (D15, ILL).

Важливим є факт, що із зниженням температури інтегральна інтенсивність рефлексів від

ядерного структурного компонента розсіяння нейтронів змінюється гладко в усьому інтервалі, однак на температурній залежності магнітного розсіяння нейтронів спостерігається різкий аномальний злам залежності біля $T = 200$ К (рис. 9). Порівняння температурної залежності інтегральної інтенсивності розсіяння магнітного та ядерного рефлексів доводить, що при збереженні кристалічної ґратки 5R-мартенситу при температурі 200 К відбуваються різкі зміни у

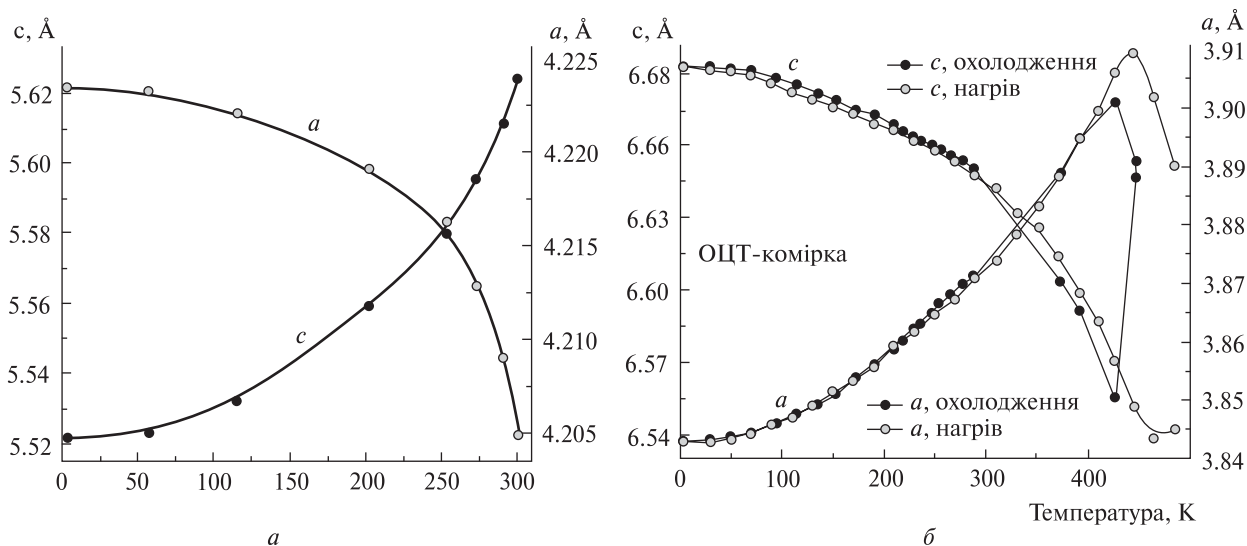


Рис. 10. Температурна еволюція параметрів кристалічної ґратки ОЦТ (*a*, монокристал Ni4) та 5R (*b*, монокристал Ni1) мартенситу

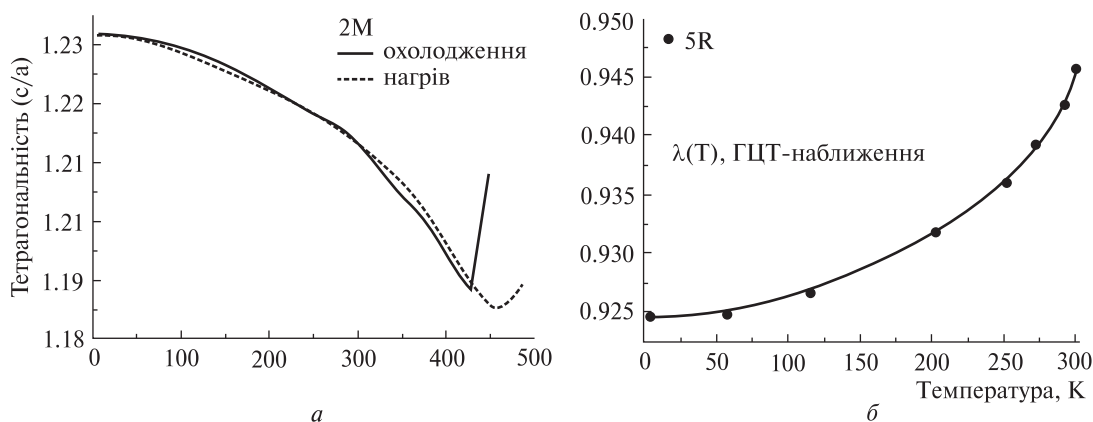


Рис. 11. Зміна тетрагонального викривлення кристалічної ґратки мартенситу: ОЦТ (*a*, монокристал Ni4) та 5R (*b*, монокристал Ni1)

магнітній структурі. На перший погляд це можна пояснити тим, що сильно анізотропна зміна параметрів кристалічної ґратки мартенситу з температурою (рис. 10) та тетрагональної дисторсії кристалічної ґратки (рис. 11) призводить до анізотропної зміни міжатомних відстаней та напрямку зв'язків, а отже, — обмінної взаємодії. Таким чином, деяка величина такої зміни (у даному випадку $T = 200$ K) стає критичною та призводить до перебудови електронної структури, а отже — й магнітної. А оскільки у сплаві носіями магнітного моменту є атоми Ni та Mn,

можна припустити, що такий магнітний перехід може відповідати перебудові магнітної структури з феромагнітної сумісної до $2q$ -феромагнітної, чи несумісної феромагнітної, залишаючи параметри кристалічної ґратки незмінними, але впливаючи на магнітні та транспортні властивості мартенситної фази. Однак в такому випадку це привело б до появи додаткових сателітних рефлексів на дифракційних картинах (рис. 7, 8) та температурної залежності намагніченості насичення (рис. б), чого не спостерігається. Так само це не пояснювало б стабільності ОЦТ мар-

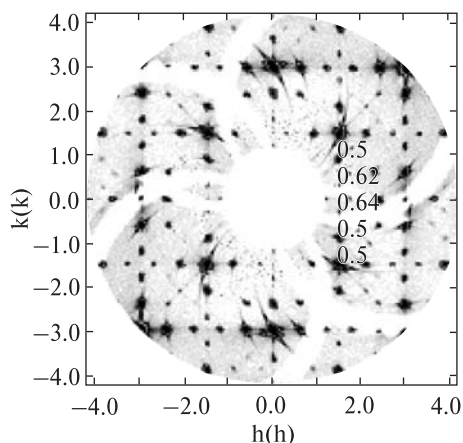


Рис. 12. Нейтронна дифракційна картина від монокристалу Ni1 у площині (010) оберненого простору при $T = 293$ К ($\lambda = 1.21$ Å, E2, BENSC)

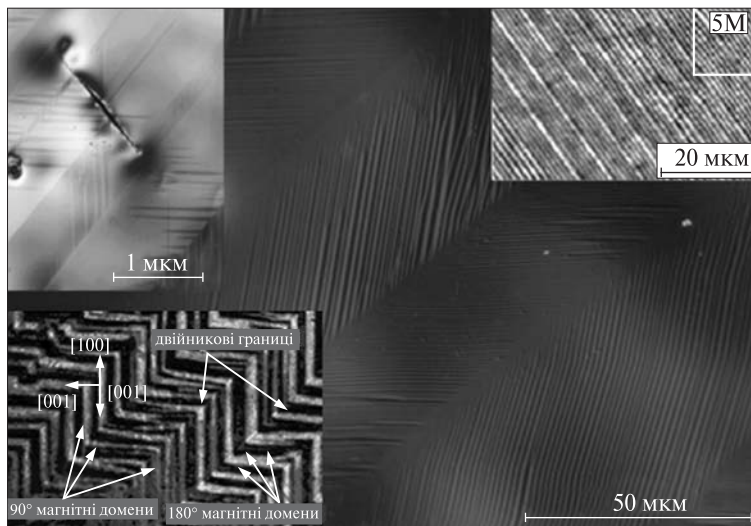


Рис. 13. Ієрархічна морфологія двійникування мартенситу на прикладі 5R-структури (монокристал сплаву Ni1) на макроскопічному (фонове зображення), мікроскопічному (зліва, зверху) та нанорівні (вгорі, справа [18]), та її відповідності до морфології магнітної доменної структури (внизу, зліва), дослідженої методом магнітооптичної мікроскопії за ефектом Фарадея-Кера

тєнситу. Також на температурній залежності параметрів кристалічної ґратки мартенситу (рис. 10) не спостєрїгається злам залежності, якого можна було б очїкувати при перебудовї магнітного впорядкування та змїні мїжатомної обмїнної взаємодїї. Отже, повинно бути інше пояснення описаного феномену.

Детальніше проаналїзуємо отриманї дифракційнї результати (рис. 12). Видно, що надструктурнї сателїти модульованого мартенситу є нееквідистантними та розташованї асиметрично мїж основними бреггївськими рефlekсами. У той же час спостєрїгається складна ієрархічна структура мартенситу, при якій двїйники виявляються на рїзних структурних рївнях (рис. 13).

Цей факт, разом з результатами дослідження морфологїї мартенситної фази, проведеного методами оптичної металографїї та ТЕМ (рис. 13), а також нещодавнїми результатами HRTEM-досліджень [17–19] показали ієрархічний характер двїйникування з нанодвїйниковою природою модульованої структури мартенситу у сплавах Ni-Mn-Ga.

Наявність чїткої кореляцїї морфологїї магнітної доменної та двїйникової мїкροструктури

мартенситу завдяки сильній магнітокристалїчній анізотропїї призвело до ідеї пояснити описанї вище аномалїї температурної залежності магнітних та транспортних властивостей перебудовою мартенситу на рївнї мїкροструктури. Тобто, анізотропна еволюцїя параметрів кристалїчної ґратки мартенситу, а отже й тетрагонального чи орторомбїчного викривлення, призводить до накопичення напружень на двїйникових границях, що релаксують при досягненнї деякої критичної величини, призводячи до змїни морфологїї двїйникової, та магнітної доменної структури мартенситу, що й призводить до рїзкої змїни магнітних та транспортних властивостей. Таке пояснення узгоджується з усїма викладеними експериментальними фактами.

Отже, результати металографїї (рис. 14) та визначення низькопольової магнітної сприйнятливості (рис. 15) пояснюють термїчні ефекти, описанї вище. На рис. 15 показано, що у початковому станї 5R-мартенсит є стабїльним в усьому температурному інтервалї, без жодних ознак термїчноїндукованих «мїжмартенситних перетворень». Однак магнітомеханїчне тренування мартенситного монокристалу спричиняє накопичення за-

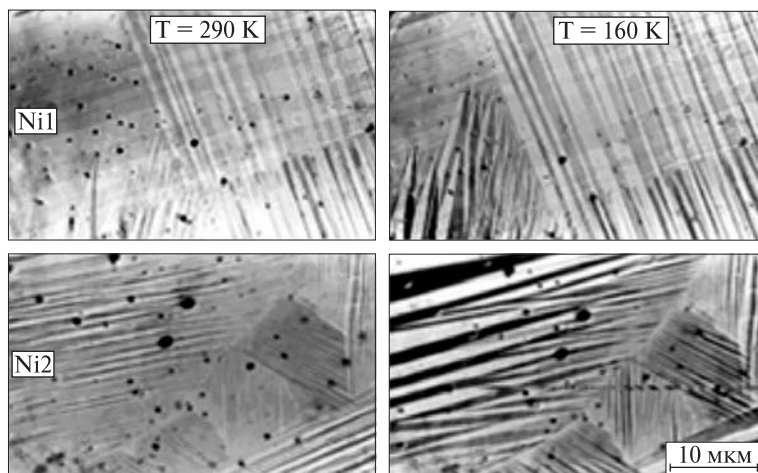


Рис. 14. Перебудова морфології двійникового мартенситу з температурою завдяки зміні стану ієрархічної мезомасштабної двійникової субструктури у монокристалах Ni1 та Ni2

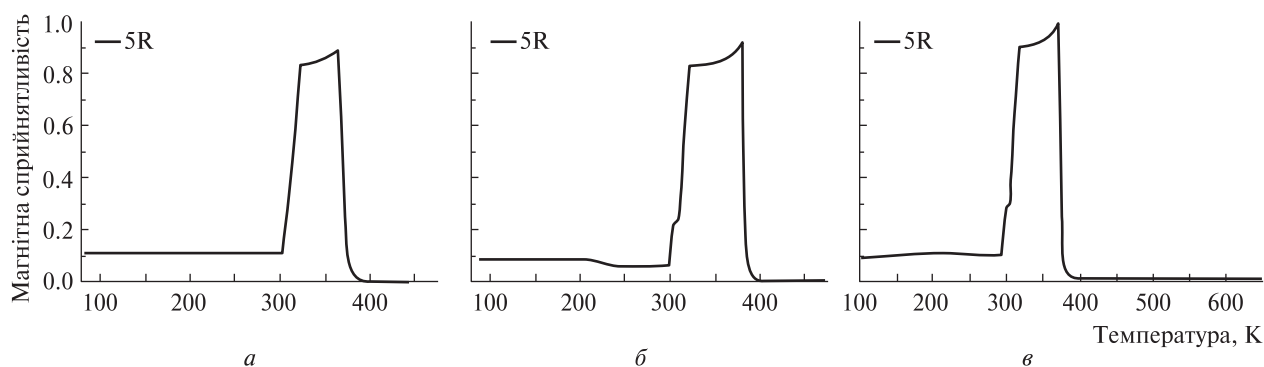


Рис. 15. Вплив магнітомеханічного тренування на стабільність 5R-мартенситу, досліджений методом низькопольової магнітної сприйнятливості: *a* — після відпалу, релаксований стан, *б* — після деформаційного циклування, *в* — після *in-situ* відпалу, релаксований стан

лишкових напружень у кристалі, що релаксують разом з термічними напруженнями, як описано вище, що й призводить до перебудови двійникової морфології мартенситу з температурою завдяки зміні стану ієрархічної мезомасштабної двійникової субструктури у монокристалах, як видно з рис. 14, та як результат — спостерігається на температурній залежності магнітних властивостей (рис. 15), проте такі залишкові напруження можуть бути прибрані навіть короткочасним відпалом кристалу.

Такі зміни транспортних чи магнітних властивостей часто хибно вважаються ознаками міжмартенситних перетворень, що жодного разу не було підтверджено результатами дифрактометричних досліджень.

Монокристали сплавів, легованих міддю та залізом (сплави Fe2, Fe6, Cu1 та Cu2), також показали високу стабільність мартенситної фази в усьому температурному інтервалі існування мартенситу. На рис.16 наведено приклад такого дослідження для сплаву Cu2.

Методом порошкової нейтронної термодифрактометрії доведено, що мартенситна фаза є стабільною в усьому інтервалі температур існування, без будь-яких ознак міжмартенситного перетворення. На температурній залежності внутрішнього тертя $Q(T)$ також є «аномалія» в інтервалі 250–200 К, що спостерігається як збільшення демпфування при охолодженні (рис. 14, праворуч, чорна крива) при відсутності магнітного поля. Ця аномалія знімається накла-

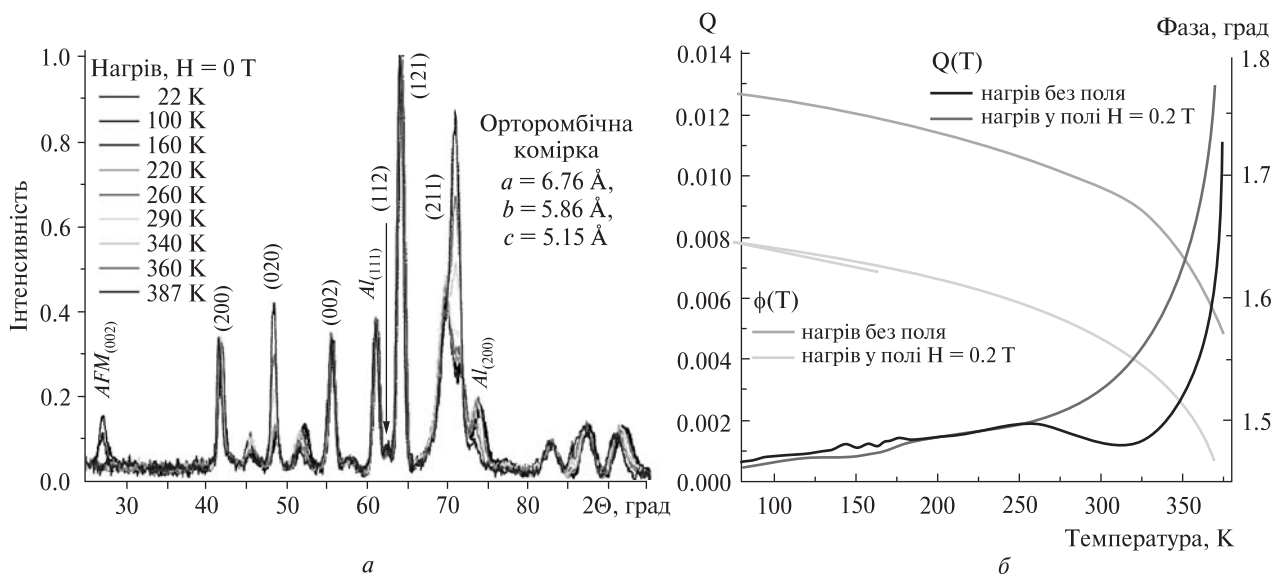


Рис. 16. Термічна стабільність мартенситної фази сплаву Cu_2 , легovanого міддю, досліджена методами нейтронної порошкової дифрактометрії (а) та внутрішнього тертя (б)

денням до зрзка слабкого ($H = 0.2$ Тл) коаксіального магнітного поля. Варто зазначити, що на температурній залежності кута (або комплексної складової) внутрішнього тертя жодних аномалій не спостерігається в обох випадках.

Вперше експериментально спостережено антиферомагнітне (AFM) впорядкування мартенситної фази у сплавах на основі Ni-Mn-Ga (рис. 14). AFM-впорядкування виникає при температурах, нижчих за 100 K, співіснуючи з феромагнітним впорядкуванням.

Отже, жодних ознак перебудови кристалічної ґратки внаслідок термічно індукованого «між-мартенситного перетворення», наприклад 5R-7R, про яке йдеться в роботах [2–6, 12–15, 21, 22, 24–28], не існує. Проте спостережені у роботах [2–6, 12–15, 21, 22, 24–28] процеси пояснюються перебудовою двійникової та магнітної доменної морфології мартенситу завдяки релаксації залишкових та термічних напружень, спричинених сильною анізотропною температурною залежністю параметрів кристалічної ґратки, що, відповідно, призводить до різкої зміни магнітних, магнітомеханічних та транспортних властивостей.

Цей процес пов'язаний із зниженням енергії дефектів пакування з охолодженням. Важливо,

що такі «політипові переходи» є надзвичайно чутливими до якості кристалів [20] та внутрішніх напружень, наявних у кожному кристалі внаслідок розподілу дефектів у кристалічній ґратці та акомодацийних напружень, завдяки чому результати стосовно таких «переходів» можуть бути неповторюваними, що досить часто спостерігається. З іншого боку, легування марганцем призводить до зниження енергії дефектів пакування у сплавах з пам'яттю форми [11, 16], що пояснює той факт, що у нестехіометричних сплавах на основі Ni-Mn-Ga з підвищеною концентрацією марганцю формується «модульований» тип кристалічної ґратки мартенситу, який є стабільним в усьому температурному інтервалі його існування.

ВИСНОВКИ

Показано, що кристалічна структура мартенситу є стабільною в усьому інтервалі температур його існування. Однак сильна анізотропна температурна зміна параметрів ґратки призводить у модульованому мартенситі до перебудови морфології двійникової та магнітної доменної структури мартенситу завдяки релаксації залишкових та термічних напружень та до різкої зміни маг-

нітних, магнітомеханічних та транспортних властивостей.

Вперше експериментально спостережено антиферомагнітне (AFM) впорядкування мартенситної фази у сплавах на основі Ni-Mn-Ga-Cu. AFM-компонент виникає при температурах, нижчих за 100 К, співіснуючи з феромагнітним впорядкуванням до 4К.

Роботу виконано у рамках проекту INTAS № 06-100024-9396 при спільному фінансуванні НКАУ і CNES.

1. Cherepin V. T., Glavatska N. I., Glavatskiy I. N., Gavriljuk V. G. Dilatometer for measurements of linear dimension variation under effect of temperature, magnetic field and mechanical stress // Meas. Sci. Tech. — 2002. — **13**. — P. 174–178.
2. Chernenko V. A., Amengual A., Cesari E., et al. Thermal and Magnetic Properties of Stress-Induced Martensites in Ni-Mn-Ga Alloys // J. Phys. C. — 1995. — 5/2. — P. 95–98.
3. Chernenko V. A., Cesari E., Khovailo V., et al. Intermartensitic phase transformations in Ni-Mn-Ga studied under magnetic field // J. Magn. Magn. Mater. — 2005. — **290–291**. — P. 871–873.
4. Chernenko V. A., Pons J., Cesari E., Ishikawa K. Stress-temperature phase diagram of a ferromagnetic Ni-Mn-Ga shape memory alloy // Acta Materialia. — 2005. — **53**. — P. 5071–5077.
5. Chernenko V. A., Segui C., Cesari E., et al. Sequence of martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys // Phys. Rev. B. — 1998. — **57**, N 5. — P. 2659–2662.
6. Dai L., Cullen J., Wuttig M. Intermartensitic transformation in a NiMnGa alloy // J. Appl. Phys. — 2004. — **95**. — P. 6957–6959.
7. Glavatska N., Dobrinskiy A., Glavatskiy I., et al. Effect of alloying on transformation temperatures and magnetoplasticity in Ni-Mn-Ga alloys // Func. Mater. — 2006. — **13**, N 2. — P. 331–336.
8. Glavatskiy I., Glavatska N., Dobrinsky A., et al. Crystal structure and high-temperature magnetoplasticity in the new Ni-Mn-Ga-Cu magnetic shape memory alloys // Scr. Mater. — 2007. — **56**, N 7. — P. 565–568.
9. Glavatskiy I., Glavatska N., Söderberg O., et al. Transformation temperatures and magnetoplasticity of the Ni-Mn-Ga alloyed with Si, In, Co or Fe // Scr. Mater. — 2006. — **54**. — P. 1891–1895.
10. Glavatskiy I., Glavatska N., Söderberg O., Rudenko O. Time-dependent effects caused by the magnetic field in the Ni-Mn-Ga magnetic shape memory martensites // Novel Structural and Functional Materials and Methods for their characterization: Зб. тез конф. — Київ: ФООП Купріянова, 2007. — P. 72–94.
11. Jun J.-H., Choi C.-S. Variation of stacking fault energy with austenite grain size and its effect on the MS temperature of $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in Fe-Mn alloy // Mater. Sci. Engng. A. — 1998. — **257**. — P. 353–356.
12. Khovailo V. V., Oikawa K., Wedel C., et al. Influence of intermartensitic transitions on transport properties of Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga alloy // J. Phys.: Condens. Matter. — 2004. — **16**. — P. 1951–1954.
13. Kokorin V. V., Konoplyuk S. M., Perekos A. E., Semanova Yu. S. Martensitic transformation temperature hysteresis narrowing and magnetocaloric effect in ferromagnetic shape memory alloys Ni-Mn-Ga // J. Magn. Magn. Mater. — 2009. — **321**, N 7. — P. 782–785.
14. Kokorin V. V., Martynov V. V., Chernenko V. A. Stress-induced martensitic transformations in Ni₂MnGa // Scr. Metall. Mater. — 1992. — **26**. — P. 175–177.
15. Kokorin V. V., Perekos A. O., Tshcherba A. A., et al. Intermartensitic phase transitions in Ni-Mn-Ga alloy, magnetic field effect // J. Magn. Magn. Mater. — 2006. — **302**. — P. 34–39.
16. Lahiri A. K., Banerjee T. Stacking fault densities of copper-manganese alloys // Brit. J. Appl. Phys. — 1965. — **16**. — P. 1217.
17. Mecklenburg A., Fiechter S., Nabein H.-P., Schneider R. P. Verfahren und Anordnung zur Kristallzuchtung aus metallischen Schmelzen oder Schmelzlösungen // Pat. N DE102004018664A1 (2005).
17. Pat. N DE102004018664A1. Verfahren und Anordnung zur Kristallzüchtung aus metallischen Schmelzen oder Schmelzlösungen / A. Mecklenburg, S. Fiechter, H.-P. Nabein, R. P. Schneider. — Publ. 2005.
18. Mogylnyy G., Glavatskiy I., Glavatska N., et al. Crystal structure and twinning in martensite of Ni_{1.96}Mn_{1.18}Ga_{0.86} magnetic shape memory alloy // Scripta Mater. — 2003. — **48**. — P. 1427–1432.
19. Pons J., Chernenko V. A., Santamarta R., Cesari E. Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys // Acta Mater. — 2000. — **48**. — P. 3027–3038.
20. Rolfs K., Mecklenburg A., Guldbakke J.-M., et al. Crystal quality boosts responsiveness of magnetic shape memory single crystals // J. Magn. Magn. Mater. — 2009. — **321**, N 8. — P. 1063–1067.
21. Segui C., Chernenko V. A., Pons J., Cesari E. Low-temperature-induced intermartensitic phase transformations in Ni-Mn-Ga single crystal // J. Magn. Magn. Mater. — 2005. — **290–291**. — P. 811–815.
22. Segui C., Chernenko V. A., Pons J., et al. Low temperature-induced intermartensitic phase transformations in

- Ni-Mn-Ga single crystal // *Acta Materialia*. — 2005. — **53**. — P. 111–120.
23. *Söderberg O., Aaltio I., GeY., et al.* Ni-Mn-Ga multifunctional compounds // *Mat. Sci. Eng. A*. — 2008. — **481–482**. — P. 80–85.
24. *Söderberg O., Sozinov A., Lanska N., et al.* Effect of intermartensitic reaction on the co-occurrence of the magnetic and structural transition in Ni-Mn-Ga alloys // *Mater. Sci. Engng. A*. — 2006. — **438–440**. — P. 957–960.
25. *Soolshenko V., Lanska N., Ullakko K.* Structure and twinning stress of martensites in non-stoichiometric Ni₂MnGa single crystal // *J. Phys. IV France*. — 2003. — **112**. — P. 947.
26. *Sozinov A., Likhachev A. A., Lanska N., Ullakko K.* Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase // *Appl. Phys. Lett.* — 2002. — **80**, N 10. — P. 1746–1748.
27. *Srivastava V. K., Chatterjee R., Nigam A. K., O'Handley R. C.* Electric and magnetic signatures of martensitic and intermartensitic transformations in Ni-Mn-Ga crystal // *Solid State Commun.* — 2005. — **136**. — P. 297–299.
28. *Straka L., Heczko O., Lanska N.* Magnetic properties of various martensitic phases in Ni-Mn-Ga alloy // *IEEE Trans. Magn.* — 2002. — **38**. — P. 2835.

Надійшла до редакції 20.02.09

I. M. Glavatsky, N. I. Glavatska

TEMPERATURE EVOLUTION OF MARTENSITIC STRUCTURE IN Ni-Mn-Ga SINGLE CRYSTALS

We studied the temperature stability and evolution of crystal and magnetic structures in Ni-Mn-Ga-X (X = Cu, Fe) single crystals of non-stoichiometric composition with the modulated 10M and not modulated tetragonal 2M lattices of the martensitic phase. The correlation between structure changes and functional properties was investigated. The following methods were implemented: X-ray diffraction, neutronography, dilatometry, low-field magnetic susceptibility and measurements of a magneto-mechanical properties using magneto-dilatometric complex of a high resolution (100 nm). It is clarified that the crystal structure of the studied martensites is stable over the whole temperature range of their existence. The deep cooling (down to 4 K) leads to a strongly anisotropic change of the lattice parameters, which causes the restructuring of the twin and domain martensitic structures due to the relaxation of retained and thermal stresses. It is this fact that leads to a sharp change in the magnetic, magneto-mechanical and transport properties during cooling down to about 200 K. The antiferromagnetic (AFM) ordering of the martensitic phase in the Ni-Mn-Ga-Cu-based alloys is observed for the first time. The AFM component appears below 100 K and coexists with the ferromagnetic ordering down to 4 K.