

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.5.6>

УДК: 538.911

**СТРУКТУРНЫЕ ДОМЕНЫ АУСТЕНИТА
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА
НА ОСНОВЕ Ni-Mn-In**

Д.Д. Кузнецов¹, А.В. Маширов¹, Е.И. Кузнецова², А.В. Прокунин¹,
Д.В. Данилов³, И.И. Мусабилов⁴, В.В. Коледов¹, В.Г. Шавров¹

¹ ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
125009, Москва, ул. Моховая, 11, корп.7;

² ИФМ им. М. Н. Михеева УрО РАН
620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18;

³ МРЦ по направлению «Нанотехнологии»,
Научный парк, Санкт-Петербургский Государственный Университет,
199034, Санкт-Петербург;

⁴ Институт Проблем Сверхпластичности Металлов РАН
450001, Уфа, ул. Ст. Халтурина, 39

Статья поступила в редакцию 25 апреля 2024 г.

Аннотация. Исследована взаимосвязь между антифазными границами (АФГ), антифазными доменами (АФД) и функциональными свойствами сплавов системы Ni-Mn-In. Плотность АФГ контролировали с помощью различных термических обработок. Тонкую доменную структуру наблюдали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле с большим углом (HAADF-STEM) и методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD). Полученные результаты обсуждаются в контексте возможности моделирования и проектирования материалов с заданными характеристиками и свойствами.

Ключевые слова: антифазные границы, антифазные домены, структуры Гейслера, упорядоченный твёрдый раствор аустенита.

Финансирование: Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда, проект № 20-79-10197, <https://rscf.ru/project/20-79-10197/>.

Автор для переписки: Дмитрий Дмитриевич Кузнецов, Kuznetsov.dmitry89@gmail.com

Введение

При охлаждении нестехиометрические сплавы системы Ni-Mn-In претерпевают мартенситное превращение из аустенита с кубической структурой $L2_1$ в низкосимметричную мартенситную фазу с несколькими возможными структурами. В зависимости от скорости охлаждения и типа упорядочения аустенита, мартенситная фаза может представлять собой модулированный 10M или 14M мартенсит. В дополнение к мартенситному превращению наблюдается межмартенситное превращение от одного типа мартенсита к другому. Расхождения в сообщениях о структуре мартенсита могут быть связаны с распадом и упорядочением в аустените, которые сильно влияют на температуру начала образования мартенсита [1-4]. Фактически, помимо состава сплава, состояние атомного порядка в системах Гейслера на основе Ni-Mn влияет на различные свойства, например, магнитные и, соответственно, на мартенситные превращения, в конечном итоге определяющие их функциональность.

В результате фазового перехода от частично упорядоченной структуры B2 к высокоупорядоченной структуре $L2_1$ в нестехиометрическом сплаве Ni-Mn-In наблюдаются антифазные домены. В работах [5,6] было высказано предположение, что на антифазной доменной границе образуется неупорядоченная граничная фаза, по своим свойствам сравнимая с фазой B2. Более того, в нестехиометрических сплавах Ni-Mn-In были обнаружены эффекты химической микросегрегации на термически индуцированных АФГ [7]. В работе [8] показано, что структурные антифазные доменные границы идентичны стенкам магнитных доменов и, таким образом, приводят к изменению

намагниченности. Переход $B2-L2_1$ представляет собой фазовый переход второго рода, поэтому в реальных условиях и составах сплавов могут присутствовать промежуточные степени упорядочения по типу $L2_1$. Очевидно, что степень упорядочения исходной фазы аустенита (поскольку бездиффузионный переход не допускает реконфигурации атомов) оказывает глубокое влияние на температуру мартенситного превращения и кристаллическую структуру низкотемпературной мартенситной фазы.

Сплавам систем Ni-Mn и Ni-Mn-In посвящено большое количество работ и глубоких обзоров [9-11], однако, практически отсутствует детальное описание микроструктур, в особенности нестехиометрических сплавов, а как показано авторами работ, свойства исследуемых сплавов имеют сильную корреляцию со структурой. Именно детальное описание микроструктуры: типы кристаллических решёток, типы упорядочений, определение элементарных структурных компонентов и их морфология, распределение, взаимодействие и границы этих структурных компонентов дают необходимую информацию для моделирования и проектирования материалов с заданными характеристиками и свойствами.

В настоящей работе дана оценка микроструктуры в закаленных и медленно охлажденных нестехиометрических сплавах системы Ni-Mn-In и обсуждается ее влияние на свойства и фазовые превращения.

1. Методы исследования

Поликристаллические образцы сплава Ni-Mn-In (и легированные V) в виде слитков весом около 30 g были изготовлены из высокочистых исходных металлов Ni, Mn, In, V (99,99 %) методом дуговой плавки в атмосфере аргона на холодном поду с тремя переворотами и переплавками. С целью гомогенизации проводился отжиг слитков в вакууме при температуре 1173 K в течение суток с последующим медленным охлаждением в печи до комнатной температуры и закалка в холодную воду температурой 288 K.

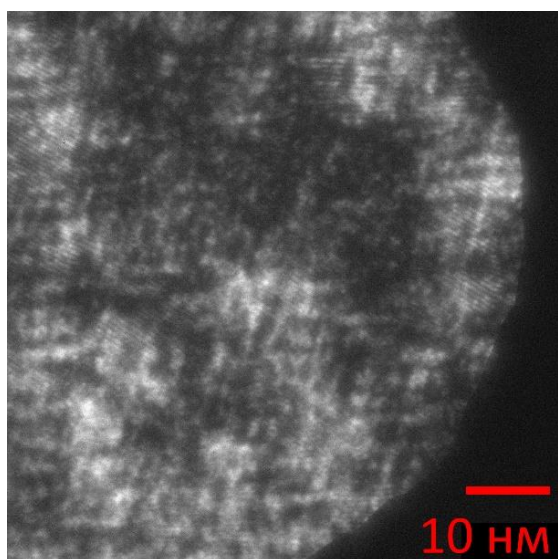
Кристаллическая структура образца исследовалась в температурном диапазоне 100...340 К при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Carl Zeiss Libra 200FE (ускоряющее напряжение 200 kV) с энергетическим ОМЕГА фильтром, энергодисперсионным детектором рентгеновских излучений Oxford Instruments 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.

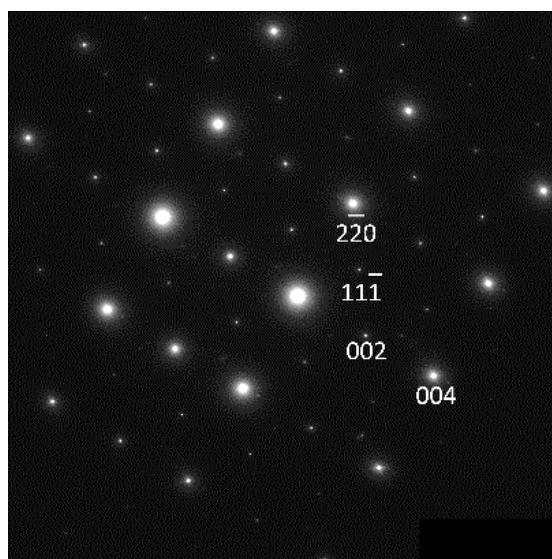
2. Результаты и обсуждение

Наблюдаемые в нестехиометрических сплавах системы Ni-Mn-In АФГ и АФД, образующиеся в результате фазового перехода от частично упорядоченной структуры $B2$ к высокоупорядоченной структуре $L2_1$ при охлаждении, обычно выявляются на темнопольных изображениях в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) с использованием $(1\ 1\ 1)$ сверхструктурных отражений решетки. На рис. 1 приведены микрофотографии и соответствующие электронограммы со сверхструктурными отражениями. Твидовый контраст, наблюдаемый на микрофотографиях, может отвечать и доменной структуре, возникающей при упорядочении, и ранней стадии распада. Темнопольные изображения, полученные в сверхструктурном 111_{L2_1} рефлексе (рис. 1а, в), позволяют соотнести наблюдаемый контраст с АФГ. Кроме того, на электронограммах интенсивность основных структурных

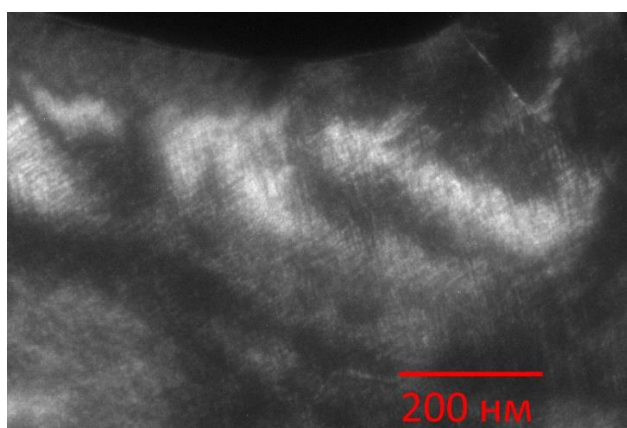
рефлексов, в частности 004, 224 и 220, практически одинакова, но наблюдается снижение интенсивности сверхструктурных отражений, обусловленное существованием антифазных доменов. Характерный масштаб ячеистой структуры ~ 10 нм. Нанометровый размер доменов обуславливает высокую плотность антифазных границ. При накоплении антифазных границ могут возникать сателлиты вдоль направлений, нормальных плоскостям антифазных границ, а сверхструктурные отражения ослабляться [12].



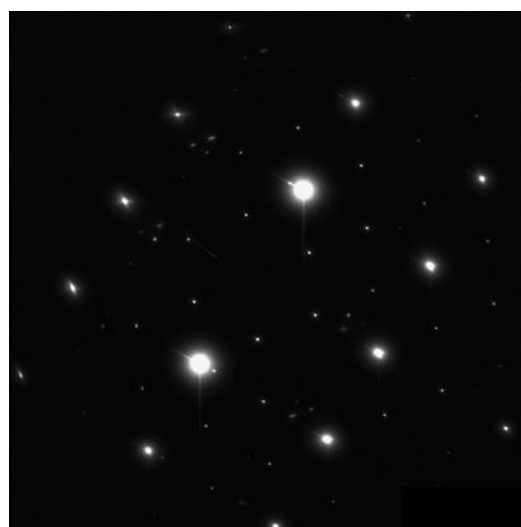
а



б



в



г

Рис. 1. Темнопольные ПЭМ – изображения АФГ в аустените медленно охлаждённого сплава $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$, полученные в сверхструктурном 111_{L21} рефлексе (а, в) и соответствующие электронограммы (б, г), ось зоны $[110]_{L21}$. Наблюдения при 300 К.

АФГ можно наблюдать, используя сканирующую просвечивающую электронную микроскопию в темном поле с большим углом или high-angle annular dark-field - scanning transmission electron microscope (HAADF-STEM). Изображения HAADF-STEM даже при низком увеличении дают определенную информацию о структуре и составе тонких АФГ. Сплав на основе Ni-Mn-In должен демонстрировать хороший Z контраст, поскольку атомные номера Mn ($Z = 25$) и In ($Z = 49$) существенно различаются. На рис. 2 показаны изображения с низким увеличением, где более светлые полосы – АФГ, обогащенные индием, менее светлые области – АФД, с меньшим содержанием индия. Контраст, зависящий от атомного номера, позволяет отобразить распределение атомов индия, флуктуации состава и свидетельствует о локальном разделении фаз. Это было подтверждено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) [13] и HAADF-STEM высокого разрешения [7].

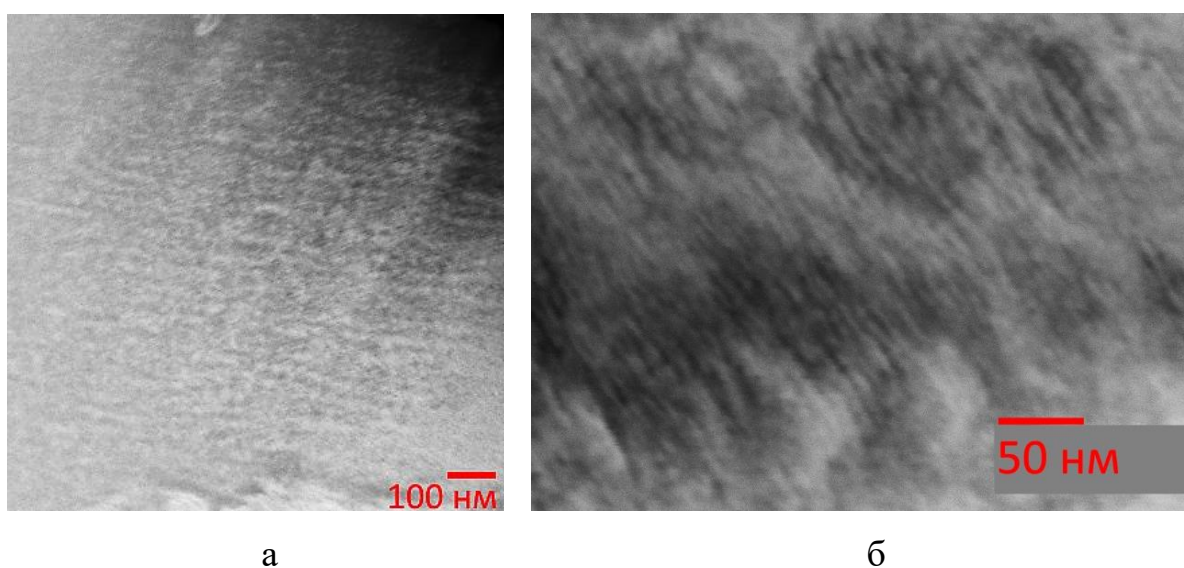


Рис. 2. HAADF-STEM изображения АФГ в аустените медленно охлаждённых сплавов $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{40}\text{In}_{15}$ (а) и $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ (б). Наблюдения при 300 К.

Метод дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) рассматривается как один из инструментов для изучения микроструктуры, который позволяет получить информацию о кристаллографической ориентации, кристаллической структуре или наличию ультрадисперсных доменов. Исходный

аустенит образует крупные зерна округлой формы с размером зерен в несколько сотен микрометров. Все плоскости и направления приведены относительно ячейки кубического аустенита. Следующие карты были получены при каждом сканировании: карта обратной полюсной фигуры (IPF) и текстурный график для представления преобладающих ориентации; фазовое картирование для расчета относительных объемных долей фаз; карта границ зерен для характеристики границ зерен и разориентации между соседними зернами.

EBSD карта фазового состава (рис. 3) и IPF карта (рис. 4) были получены для сплава $\text{Ni}_{50,0}\text{Mn}_{33,4}\text{In}_{15,6}\text{V}_{1,0}$. Как было показано [13, 14], аустенит состоит из нескольких подсистем твердых растворов Ni-Mn, Ni-Mn-In с различными параметрами кристаллической решетки (в литературе так же встречаются данные фазы с различными параметрами [<https://next-gen.materialsproject.org/>]), поэтому для получения карт с максимальной долей разрешенных областей были заданы четыре кубические фазы с разным составом и разными параметрами: 1. Ni-Mn, $a = 5.9 \text{ \AA}$ (NiMn 59); 2. Ni-Mn, $a = 6,0 \text{ \AA}$ (NiMn 60); 3. Ni-Mn-In, $a = 6.0 \text{ \AA}$ (NiMnIn 60); 4. Ni-Mn-In, $a = 6.1 \text{ \AA}$ (NiMnIn 61). Рис. 4 демонстрирует неоднородности при сканировании EBSD в большинстве зерен (цветовой код для этой карты представлен в стереографическом треугольнике). Это может быть связано с преобразованием беспорядок-порядок, которое приводит к образованию наноразмерных доменов и множественным разориентациям в пределах одного зерна. Однако несмотря на ограничение разрешения, использование метода EBSD позволяет исследовать большие площади образцов, что важно из-за трехмерной неоднородности микроструктуры. Чтобы более детально исследовать структурную неоднородность, мы выделили область внутри отдельного зерна. На рис. 4б показан при большем увеличении фрагмент ориентационной EBSD-карты, на котором показана локальная ориентационная неоднородность в выбранной области. Можно заметить, что двумя основными осями разориентации являются [001] и [101]. Участки окрашены в цвета в соответствии с цветовой шкалой обратной полюсной фигуры (IPF) (красный и зеленый), что указывает

на разориентацию в 90° между двумя возможными доменами. Локальная разориентация приводит к локальной неоднородности напряжений внутри отдельных зерен. Для того чтобы лучше почувствовать локальный разброс ориентации внутри зерен и, следовательно, локальную деформацию, использовали данные EBSD с высоким разрешением (рис. 4в). Наши результаты показывают, что даже если зерно определяется как единица микроструктуры с единственной ориентацией, в действительности, зерно может иметь значительный ориентационный разброс или неоднородности, которые способствуют локальной деформации внутри зерна. Полагаем такая ориентационная неоднородность внутри зерен может быть результатом локальных градиентов концентрации и/или образованием областей локального упорядочения при охлаждении.

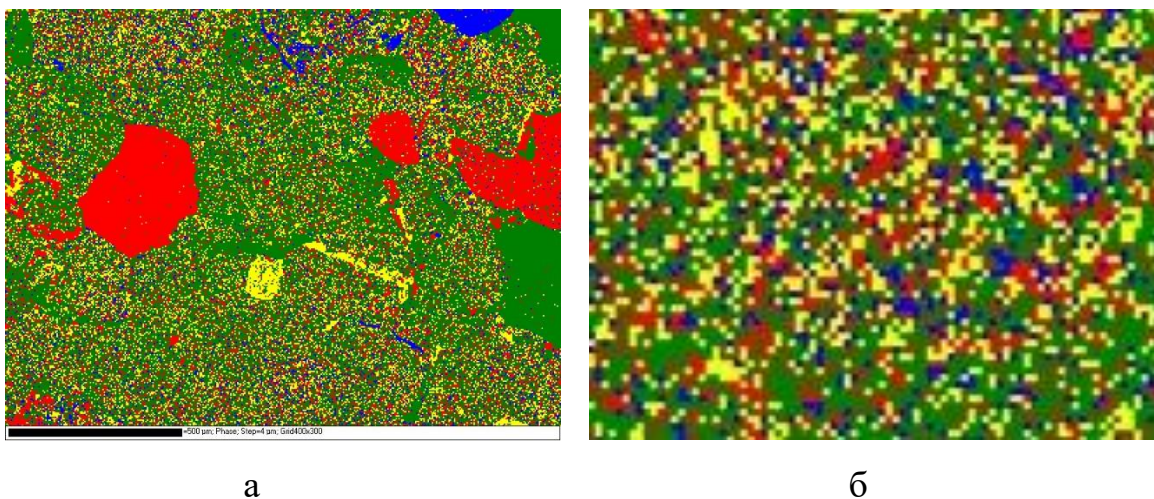


Рис. 3. Фазовый контраст сплава $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{1.0}$ (а) и выделенный участок при большем увеличении (б).
Синий цвет – NiMn 59, желтый – NiMn 60,
красный – NiMnIn 60, зеленый – NiMnIn 61.

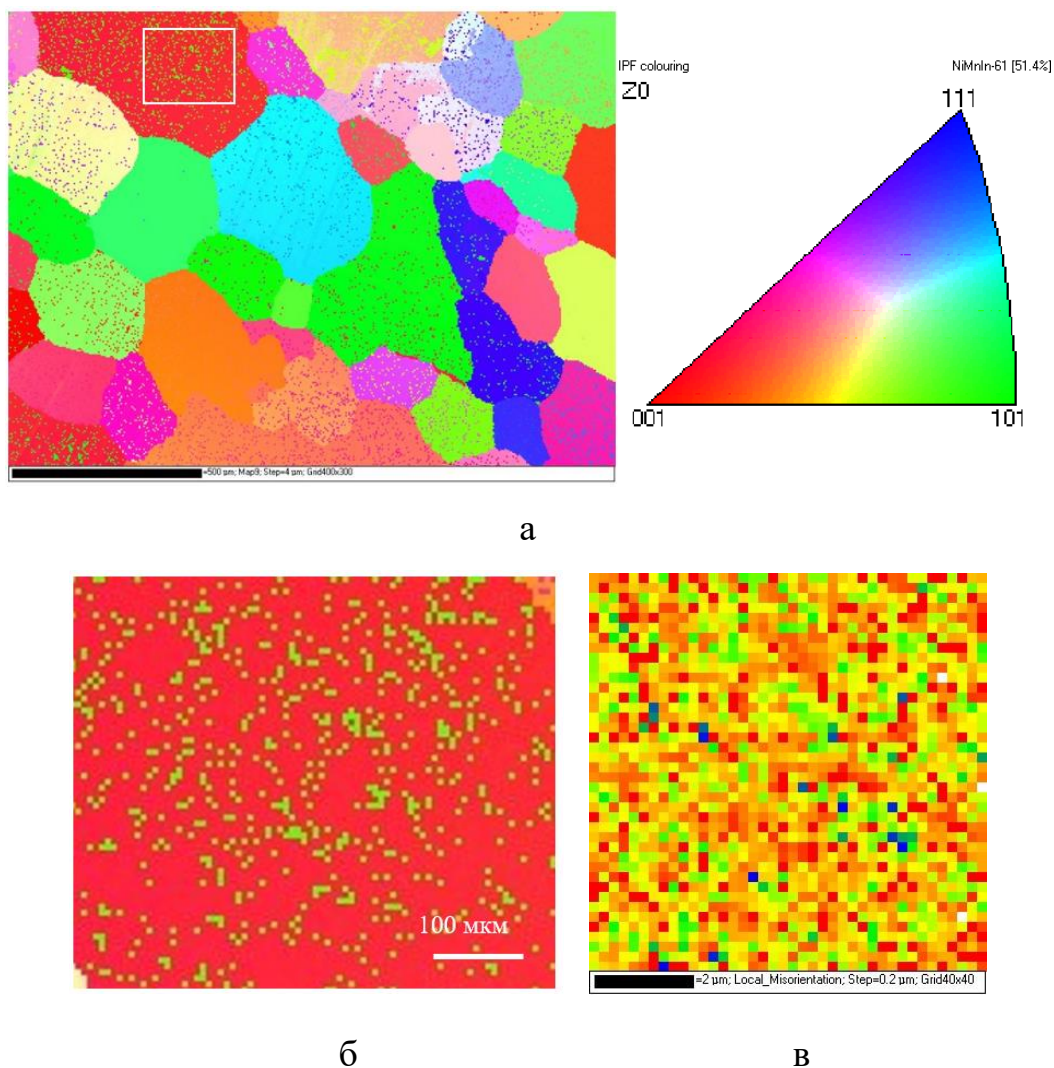


Рис. 4. Ориентационная EBSD-карта аустенита сплава $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{33.4}\text{In}_{15.6}\text{V}_{1.0}$ с шагом сканирования 4 мкм (а), увеличенное изображение выделенного участка (б), EBSD-карта локальной разориентации с шагом сканирования 0.2 мкм (в).

Исследование нестехиометрических сплавов на основе Ni-Mn-In показало, что упорядочение $B2 \rightarrow L2_1$ проявляется сначала в формировании наномасштабных областей локального упорядочения с высокой плотностью антифазных границ. Медленным охлаждением (или низкотемпературным отжигом) можно контролировать степень упорядочения $L2_1$ в процессе укрупнения антифазных доменов, в результате которого общая площадь доменных границ уменьшается. Локальное упорядочение и рост АФД являются проявлениями одного и того же эффекта, но происходят в разных масштабах, что позволяет исследовать их разными методами.

Анализ электронной дифракции, тёмно- и светлопольных изображений ПЭМ, в частности, подробно рассмотренный в работах [13-16], изображений в режиме HAADF и данных, полученных методом EBSD показал, что микроструктура аустенита состоит из областей, упорядоченных по типу $L2_1$ (NiMnIn) и B2. Области, упорядоченные по типу B2 имеет такое распределение индия (сильное обеднение индием), что, с одной стороны, проявляют себя как система Ni-Mn (это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [13]), с другой стороны – индия достаточно для формирования вокруг себя областей $L2_1$ (NiMnIn) и B2 (NiMnIn). Период B2 равен половине периода $L2_1$. Сильно обедненные индием области вызывают искажения в кристаллической решетке. Микроскопия высокого разрешения показала межфазную корреляцию между всеми подсистемами по направлению обратной решетки [220] (что, в том числе, подтверждается крайне высокими интенсивностями на рентгеновских и электронных дифракциях) и ярко выраженный твидовый контраст соответствующих областей [14]. Все расчёты дифракционных картин наилучшим образом соответствуют $Fm\bar{3}m$ пространственной группе.

Таким образом, кристаллическая структура аустенита представляет собой сложную композицию подсистем $L2_1$ (NiMnIn), $B2^{(1)}$ (NiMnIn), $B2^{(2)}$ (Ni-Mn), в которой концентрационно-морфологические и структурно-кристаллические особенности позволяют идентифицировать и проявлять отдельную подсистему как та или иная фаза, в зависимости от метода и внешнего воздействия. Один из возможных и самых простых сценариев взаимного расположения и взаимодействия подсистем представлен на рис. 5.

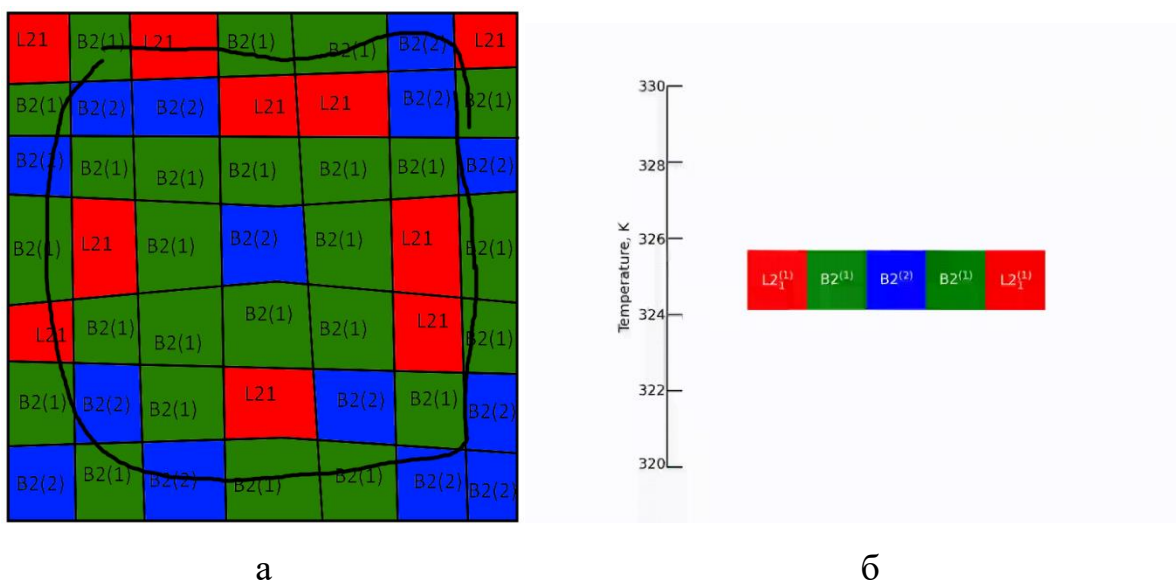


Рис. 5. Схема взаимного расположения и взаимодействия подсистем $L2_1$ (NiMnIn), $B2^{(1)}$ (NiMnIn), $B2^{(2)}$ (Ni-Mn):
 а – пример пространственного распределения с $B2^{(2)}$ Ni-Mn компонентой в центр; б – анимация расширения структурных компонентов сплава при нагревании (температурная шкала условна, точные значения температуры даны для наглядности).

Авторы работ [13-16] показали, что In имеет равномерное концентрационное распределение без явных локальных сегрегаций. Однако, склонность сплавов к распаду такова, что происходит чередование локальных концентрационных минимумов (вплоть до Ni-Mn) и максимумов In, приводящих к выстраиванию структурных элементов как на рис. 5а (обведенная область). Не исключается случайное выстраивание, наблюдаемое экспериментально (отражено на периферической части рис. 5а).

В работе [15] авторами было отмечено интересное явление – аномальное поведение коэффициента термического расширения (КТР) в температуре Кюри, проявляющееся в неизменности или уменьшении объема образца. По мнению авторов, такое возможно в случае многокомпонентных систем, в которых температуры Кюри составляющих ($L2_1$ (NiMnIn), $B2^{(1)}$ (NiMnIn), $B2^{(2)}$ (Ni-Mn)) различны, но очень близки и отличаются, по-видимому, не более чем на 1-2 К. При нагревании все компоненты испытывают термическое расширение, но каждый компонент, претерпевающий в этот момент переход из ферра- в парамагнитное состояние, становится нестабильным, что позволяет другим

компонентам расширяться беспрепятственно. В результате, общий объём не изменяется (или уменьшается) – аналог инварных сплавов в очень узком температурном интервале. На рис. 5б приведена возможная схема расширения структурных компонентов при нагревании сплава.

Стехиометрический Ni_2MnIn ($L2_1$) не испытывает мартенситное низкотемпературное превращение при атмосферных давлениях. Мартенситное превращение реализуется при отклонениях от состава 2-1-1 в результате дефектов структуры, создающих необходимые условия (внутреннее напряжённое состояние) для реализации мартенситного превращения. Варьируя элементный, фазовый, структурный составы, можно в широком диапазоне менять температуры и характер фазовых превращений, прежде всего мартенситного (от глубоко отрицательных, ниже температуры жидкого азота, до порядка 300 K).

Заключение

Показано, что морфологию доменов $L2_1$ и степень упорядочения можно контролировать скоростью охлаждения. Низкая скорость охлаждения способствуют образованию доменов $L2_1$ с более высокой степенью порядка и с меньшей площадью АФГ.

Показано, что АФГ ответственны за различное магнитное, структурное состояние, наблюдаемое в нестехиометрических сплавах Гейслера на основе Ni-Mn-In, полученных при разных скоростях охлаждения. Это предполагает новые возможности для управления магнито- и термоуправляемыми эффектами (эффект памяти формы, магнитоуправляемая память формы, магнито- и эластокалорический эффект) этой системы путем контролируемого получения образцов с дефектами АФГ и различными объёмами АФД.

Финансирование: Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда, проект № 20-79-10197, <https://rscf.ru/project/20-79-10197/>

Литература

1. Koval Y., Ponomaryova S., Odnosum V., Ponomaryov O. Atomic ordering and parameters of martensitic transformation in Fe-based alloys // *Materials Today: Proceedings*. — 2015. — 2S. — S739 – S742.
2. Oikawa K., Ota T., Ohmori T., Tanaka Y., Morito H., Fujita A., Kainuma R., Fukamichi K., Ishida K. Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni–Ga–Fe shape memory alloys // *Applied Physics Letters*. 2002. — V. 81. — N 27. — P. 5201-5303.
3. Seguí C., Cesari E. Ordering mechanism and kinetics in Ni₂Mn_{1-x}Cu_xGa ferromagnetic shape memory alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2021. — V. 887. — 161302.
4. Sánchez-Alarcos V., Pérez-Landazábal J.I., Gómez-Polo C., Recarte V. Influence of the atomic order on the magnetic characteristics of a Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloy // *J. Magn. Mater.* — 2008. — 320. — P. e160-e163.
5. Murakami Y., Yanagisawa K., Niitsu K., Park H. S., Matsuda T., Kainuma R., Shindo D., Tonomura A. Determination of magnetic flux density at the nanometer-scale antiphase boundary in Heusler alloy Ni₅₀Mn₂₅Al_{12.5}Ga_{12.5} // *Acta Mater.* — 2013. — 61(6):2095 – 2101.
6. Umetsu R. Y., Ishikawa H., Kobayashi K., Fujita A., Ishida K., and Kainuma R. Effects of the antiferromagnetic anti-phase domain boundary on the magnetization processes in Ni₂Mn(Ga_{0.5}Al_{0.5}) Heusler alloy // *Scripta Mater.* – 2011. — 65(1):41– 44.
7. Niitsu K., Minakuchi K., Xu X., Nagasako M., Ohnuma I., Tanigaki T., Murakami Y., Shindo D., and Kainuma R. Atomic-resolution evaluation of microsegregation and degree of atomic order at antiphase boundaries in Ni₅₀Mn₂₀In₃₀ Heusler alloy // *Acta Mater.* – 2017. — 122:166 —177.
8. Zweck U., Neibecker P., Mühlbauer S., Zhang Q., Chiu P.Y., Leitner M. Magnetization reversal induced by antiphase domain boundaries in Ni₂MnZ Heusler compounds // *Physica Review B*. — 2022. — 106. — 224106-1.

9. Yan H.L., Huang X.M., Esling C. Recent Progress in Crystallographic Characterization, Magnetoresponse and Elastocaloric Effects of Ni-Mn-In-Based Heusler Alloys—A Review // *Front. Mater.* — 2022. — 9. — 85.
10. Karaca H.E., Karaman I., Basaran B., Ren Y., Chumlyakov Y.I., 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. — 19. — 983-998.
11. Yan H.L., Zhang Y.D., Xu N., Senyshyn A., Brokmeier H.-G., Esling C., Zhao X., Zuo L. Crystal structure determination of incommensurate modulated martensite in Ni–Mn–In Heusler alloys // *Acta Mater.* — 2015. — 88. — P.375-388.
12. Максимов К.С., Максимов С.К. Структурно-морфологический контроль наночастиц и его проблемы // *Материалы электронной техники.* — 2012. — № 1. — С. 4-15.
13. Kuznetsov D.D., Kuznetsova E.I., Mashirov A.V., Loshachenko A.S., Danilov D.V., Mitsiuk V.I., Kuznetsov A.S., Shavrov V.G., Koledov V.V., Ari-Gur P. Magnetocaloric Effect, Structure, Spinodal Decomposition and Phase Transformations Heusler Alloy Ni-Mn-In // *Nanomaterials.* — 2023. — V. 13. — P. 1385—1402.
14. Kuznetsov D., Kuznetsova E., Mashirov A., Danilov D., Shandryuk G., Musabirov I., Shchetinin I., Prokunin A., von Gratowski S., Shavrov V. 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. — P. 514—533.
15. Kuznetsov D.D., Kuznetsova E.I., Mashirov A.V., Loshachenko A.S., Danilov D.V., Shandryuk G.A., Shavrov V.G., Koledov V.V. In Situ TEM Study of Phase Transformations in Nonstoichiometric Ni₄₆Mn₄₁In₁₃ Heusler Alloy // *Physics of the Solid State.* — 2022. — V. 64. — P. 15—21.

16. Kuznetsov D.D., Kuznetsova E.I., Danilov D.V., Musabirov I.I., Prokunin A.V., Koledov V.V., Shavrov V.G. High-temperature treatment of functional Heusler alloy $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ thin foils for microsystem devices and electronics // Journal of Radio Electronics. — 2024. — 04 <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.4.9>

Для цитирования:

Кузнецов Д.Д., Маширов А.В., Кузнецова Е.И., Прокунин А.В., Данилов Д.В., Коледов В.В., Мусабилов И.И., Шавров В.Г. Структурные домены аустенита нестехиометрических сплавов Гейслера на основе Ni-Mn-In. //Журнал радиоэлектроники. – 2024. – № 5. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.5.6>