

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24'74'871:548.73

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕХАНИЗМ ТЕРМОУПРУГОГО
МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА
С СЕМИСЛОЙНОЙ СТРУКТУРОЙ МАРТЕНСИТА

© 2022 г. В. М. Гундырев^{а, *}, В. И. Зельдович^{а, **}

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: gundyrev@imp.uran.ru

**e-mail: zeldovich@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.

После доработки 04.09.2021 г.

Принята к публикации 13.09.2021 г.

Выполнен расчет параметров решетки матрицы модулированного 14М-мартенсита в сплавах $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$ и $Ni_{63}Al_{37}$. Определен механизм мартенситного превращения в сплавах с семислойной структурой мартенсита, который состоит из деформации решетки аустенита путем сдвига по плоскости (112) в направлении $[-1-11]$ в исходной $L2_1$ -фазе и дополнительного сжатия-растяжения в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Деформация мартенсита при инвариантной решетке осуществляется путем образования двухслойных двойников, создающих семислойную модуляцию кристаллической структуры мартенсита. Рассчитаны кристаллографические характеристики мартенситного превращения.

Ключевые слова: мартенситное превращение, кристаллографический анализ, семислойная структура мартенсита, деформация решетки, деформация при инвариантной решетке, двойники

DOI: 10.31857/S0015323022010065

ВВЕДЕНИЕ

В ферромагнитных сплавах Гейслера системы Ni–Mn–Ga было установлено, что действие магнитного поля оказывает сильное влияние на мартенситную структуру вследствие взаимодействия магнитных доменов со структурными [1–4]. По этой причине приложение магнитного поля к монокристаллическим образцам сплавов определенного состава вызывает гигантские обратимые деформации, до 10% [1, 4]. Данный эффект превышает значения магнитоупругой деформации на порядок величины и поэтому может найти широкое применение в различных областях техники. Мартенситное превращение в таких ферромагнитных сплавах Гейслера является термоупругим. Одновременно оно является магнитоупругим, так как изменение направления напряженности магнитного поля изменяет величину деформации [1–4].

Термоупругие и магнитоупругие мартенситные превращения были обнаружены во многих сплавах Гейслера систем Ni–Mn–X (X = Ga, Sn, In, Al). Интерес к исследованию мартенситных превращений в этих сплавах связан с необычностью их поведения [1]. Небольшие изменения хи-

мического состава сплавов сильно влияют на температуру мартенситных и магнитных превращений [1]. Практический интерес представляют сплавы, у которых температурный интервал превращений расположен вблизи комнатной температуры. В первую очередь, это сплавы системы Ni–Mn–Ga.

Мартенсит во многих сплавах Гейслера, в том числе в сплавах системы Ni–Mn–Ga с мартенситной точкой выше 270 K [1], имеет семислойную кристаллическую структуру, которую обозначают либо 7R, либо 14M в зависимости от выбора элементарной ячейки (рис. 1). В направлении оси с элементарная моноклинная ячейка 14M в 2 раза больше, чем элементарная моноклинная ячейка 7R, тем не менее использование ячейки 14M предпочтительнее при кристаллографическом анализе мартенситного превращения. Ячейке 14M соответствует высоко-симметричный тетрагональный прообраз в исходной решетке, что упрощает анализ, в то время как ячейке 7R соответствует низко-симметричный прообраз (моноклинный). Семислойная структура состоит из пяти слоев “основной” решетки (матрицы), которые чередуются с двумя слоями, находящимися в двойниковом положении (двойник).

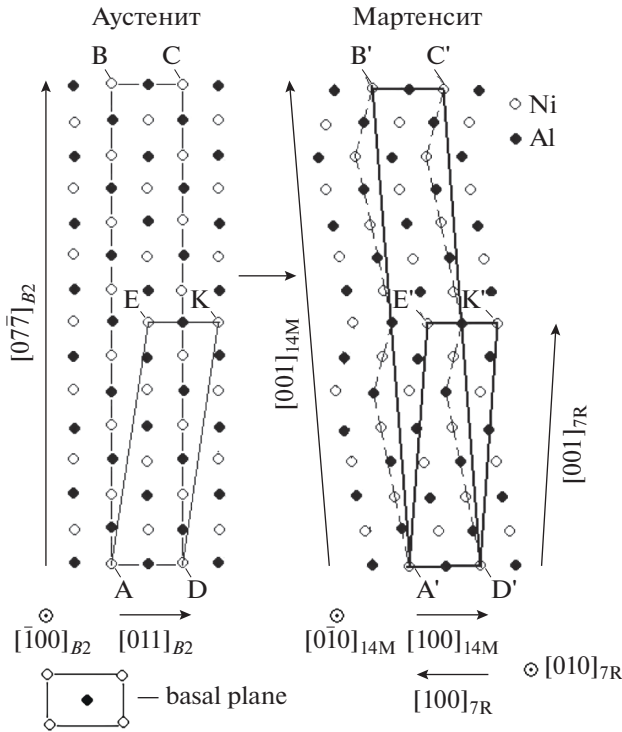


Рис. 1. Структурный переход при мартенситном превращении B2 → 14M или по другой терминологии B2 → 7R. ABCD – тетрагональный прообраз ячейки 14M (A'B'C'D'), AEKD – моноклинный прообраз ячейки 7R (A'E'K'D').

В работе [5] был выполнен кристаллографический анализ мартенситного превращения в сплаве Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ с шестислойной укладкой атомов в мартенсите. Был установлен механизм мартенситного превращения. Он состоял из сдвига по плоскости (112) в направлении $[\bar{1}\bar{1}1]$ на 0.185 в исходной L2₁ фазе, а также дополнительного растяжения на 5.3% в направлении нормали к плоскости сдвига, растяжения на 0.5% в направлении сдвига и сжатия на 6.4% в поперечном направлении. В качестве деформации при инвариантной решетке выступили двухслойные двойники. Расчёты показали, что двухслойные двойники обеспечивают 97% деформации инвариантной решетки, необходимой для получения инвариантной (неискаженной) плоскости.

В работе [5] было показано, что если при расчетах по феноменологической теории мартенситного превращения (ФТМП) брать в качестве конечных параметров решетки параметры элементарной ячейки модулированной структуры, то нельзя найти реальный механизм деформации решетки при мартенситном превращении. Однако этот механизм можно найти, если в качестве конечных параметров взять параметры решетки матрицы мартенсита. В то же время оба варианта

расчетов позволяют найти кристаллографические параметры мартенситного превращения: инвариантную плоскость, деформацию формы, направление и величину сдвига и т.д.

При кристаллографическом анализе мартенситного превращения с образованием семислойного мартенсита в качестве конечных параметров мартенсита обычно использовали параметры элементарной ячейки модулированной структуры [6]. Целью настоящей работы является нахождение реальных механизмов мартенситного превращения в сплавах Ni₅₁Mn₂₄Ga₂₅ и Ni₆₃Al₃₇, имеющих мартенсит со структурой 14M. Для этого использовали кристаллографический анализ, в котором в качестве конечных параметров мартенсита были взяты параметры решетки матрицы мартенсита. Результаты анализа сравнили с ранее полученными результатами на сплаве Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ [5].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ МАТРИЦЫ МАРТЕНСИТА

В работе [5] также был выполнен расчет параметров элементарной ячейки матрицы мартенсита для модулированной структуры 6M сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁. Напишем формулы в общем виде для нахождения параметров решетки матрицы мартенсита модулированного сплава. На рис. 2 представлена схема половины ячейки 14M. Пусть дано a, b, c, β и n , где n – число слоев в ячейке из матрицы и двойника. Найдем параметры моноклинной ячейки матрицы мартенсита a_1, b_1, c_1, β_1 :

$$a_1 = a, b_1 = b,$$

$$c_1 = c \sqrt{\left[\frac{\sin(\delta)}{(n-4)/2} \right]^2 + \left[\frac{\cos(\delta)}{n/2} \right]^2}, \quad (1)$$

$$\beta_1 = \arctg \left[\frac{n}{n-4} \operatorname{tg}(\delta) \right] + \frac{\pi}{2}, \quad \delta = (\beta - \pi/2).$$

Учитывая, что $a_1 = c_1$ с отклонением не более чем 0.2%, переходим от параметров моноклинной ячейки матрицы мартенсита к орторомбической:

$$\begin{aligned} c_2 &= 2\sqrt{c_1 a_1} \sin(\beta_1/2), \\ b_2 &= 2\sqrt{c_1 a_1} \cos(\beta_1/2), \quad a_2 = b. \end{aligned} \quad (2)$$

Параметры a, b, c, β половины ячейки мартенсита 14M сплава Ni₅₁Mn₂₄Ga₂₅ найдем из параметров a_5, b_5, c_5, γ_5 базисной ячейки модулированной структуры, прообразом которой в исходной фазе является элементарная кубическая ячейка L2₁. Параметры такой базисной ячейки получены в

работе [7] и равны $a_5 = 0.612$ нм, $b_5 = 0.578$ нм, $c_5 = 0.554$ нм, $\gamma_5 = 90.5^\circ$. Из этих данных по формулам:

$$a = \frac{\sqrt{a_5^2 + b_5^2 - 2a_5b_5 \cos \gamma_5}}{2}, \quad b = c_5,$$

$$c = \frac{3.5\sqrt{a_5^2 + b_5^2 + 2a_5b_5 \cos \gamma_5}}{2},$$

$$\beta = \arccos \left[\frac{a^2 + (c/3.5)^2 - a_5^2}{2a(c/3.5)} \right]$$

находим $a = 0.423$ нм, $b = 0.554$ нм, $c = 1.467$ нм, $\beta = 93.3^\circ$.

В работе [8] получены параметры модулированной структуры 7R-мартенсита сплава $Ni_{63}Al_{37}$, а именно: $a_6 = 0.418$ нм, $b_6 = 0.271$ нм, $c_6 = 1.448$ нм, $\beta_6 = 94.3^\circ$. Из этих данных по формулам:

$$a = a_6, \quad b = 2b_6,$$

$$c = \sqrt{\left(\frac{a_6}{2}\right)^2 + a_6c_6 \cos(\beta_6) + c_6^2},$$

$$\beta = 90 + \arctg \left(\frac{a_6 + c_6 \cos(\beta_6)}{c_6 \sin \beta_6} \right)$$

находим параметры половины ячейки 14M: $a = 0.418$ нм, $b = 0.542$ нм, $c = 1.447$ нм, $\beta = 94.0^\circ$.

Далее по формулам (1), (2) находим параметры решетки матрицы мартенсита сплавов $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$ и $Ni_{63}Al_{37}$. Полученные результаты представлены в табл. 1, в которой также приведены параметры решетки мартенсита 6M сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ из работы [5].

Из табл. 1 видно, что в сплаве $Ni_{63}Al_{37}$ решетка матрицы мартенсита тетрагональная, ее параметры совпадают с параметрами немодулированного мартенсита из [8]. В трехкомпонентных сплавах решетки матрицы мартенсита также получается тетрагональной с небольшими орторомбическими искажениями.

РАСЧЕТ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАРТЕНСИТА В СПЛАВАХ $Ni_{63}Al_{37}$ И $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$

В работах [10–14] ФТМП успешно использована не только для определения кристаллографических параметров мартенсита, но и для нахождения механизма деформации решетки аустенита в решетку мартенсита. Была обнаружена общая закономерность для всех трех мартенситных превращений ГЦК \rightarrow ОЦК, ГЦК \rightarrow ОЦТ и $B2 \rightarrow B19'$. Данная закономерность состоит в том, что плоскость и направление сдвига при деформации решетки в процессе мартенситного превращения точно такие же, как при двойниковании в

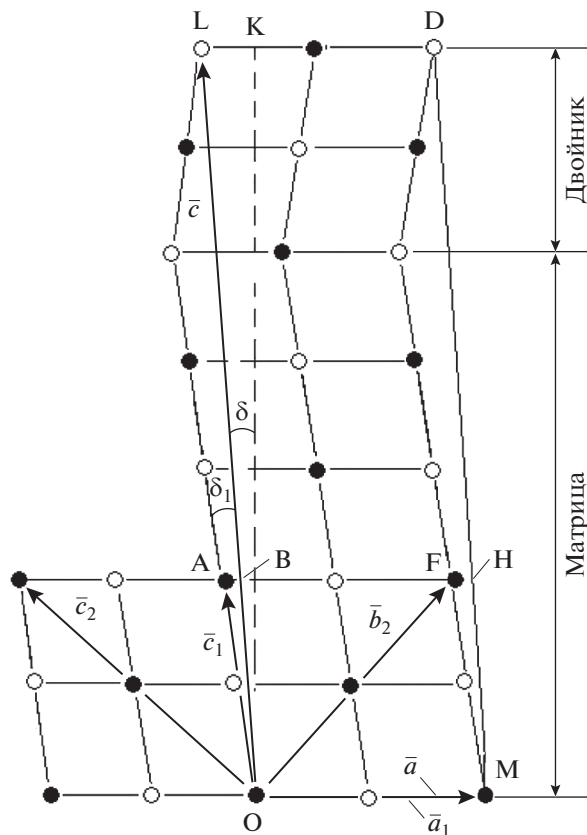


Рис. 2. Схема для нахождения параметров решетки матрицы мартенсита. Схема дана в плоскости, перпендикулярной единичному вектору \bar{b} ; \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , $\beta = (90^\circ + \delta)$ – параметры половины элементарной ячейки модулированной структуры мартенсита 14M; \bar{a}_1 , \bar{b}_1 , \bar{c}_1 , $\beta_1 = (90^\circ + \delta_1)$ – параметры моноклинной ячейки матрицы мартенсита; \bar{a}_2 , \bar{b}_2 , \bar{c}_2 – параметры орторомбической ячейки матрицы мартенсита. $\bar{b} = \bar{b}_1 = -\bar{a}_2$, $\bar{a} = \bar{a}_1$. Угол АОМ равен β_1 , угол ВОМ равен β . ОАФМ – элементарная ячейка матрицы мартенсита, ОВНМ – элементарная ячейка средней структуры мартенсита (базисная ячейка), ОЛДМ – половина элементарной ячейки модулированной структуры мартенсита 14M.

разупорядоченном аустените. В этом случае деформацию решетки можно описать следующим образом, пригодном для всех трех превращений: вначале происходит сдвиг по плоскости, совпадающей с плоскостью двойникования в решетке аустенита, в направлении, параллельном направлению двойникования; затем происходит чистая деформация, главные оси которой совпадают с направлением сдвига, с нормалью к плоскости сдвига и с поперечным направлением. Величина сдвига и дополнительная чистая деформация определяются из параметров ячеек аустенита и мартенсита. Таким образом, зная систему двойникования в разупорядоченном аустените, параметры ячеек мартенси-

Таблица 1. Параметры решеток модулированного мартенсита и матрицы мартенсита в разных сингониях

	Ni ₅₁ Mn ₂₄ Ga ₂₅ [7]	Ni ₆₃ Al ₃₇ [6, 8]	Ni ₄₇ Mn ₄₂ In ₁₁ [5, 9]
Структура	14M(5 $\bar{2}$) ₂	14M(5 $\bar{2}$) ₂	6M(4 $\bar{2}$) ₁
Параметры решетки мартенсита, нм	$a = 0.423$ $b = 0.554$ $2c = 2.934$ $\beta = 93.3^\circ$	$a = 0.418$ $2b = 0.542$ $2c = 2.895$ $\beta = 94.0^\circ$	$a = 0.4406$ $b = 0.5601$ $c = 1.3024$ $\beta = 93.51^\circ$
Моноклинные параметры матрицы мартенсита, нм	$a_1 = 0.423$ $b_1 = 0.554$ $c_1 = 0.422$ $\beta_1 = 97.6^\circ$	$a_1 = 0.418$ $b_1 = 0.542$ $c_1 = 0.418$ $\beta_1 = 99.2^\circ$	$a_1 = 0.4405$ $b_1 = 0.5601$ $c_1 = 0.4406$ $\beta_1 = 100.43^\circ$
Орторомбические параметры матрицы мартенсита, нм	$a_2 = 0.554$ $b_2 = 0.556$ $c_2 = 0.636$	$a_2 = 0.542$ $b_2 = 0.542$ $c_2 = 0.637$	$a_2 = 0.5601$ $b_2 = 0.5639$ $c_2 = 0.6771$
Тетрагональные параметры нм	$a_3 = 0.555$ $c_3 = 0.636$	$a_3 = 0.542$ $c_3 = 0.637$	$a_3 = 0.5620$ $c_3 = 0.6771$
c_3/a_3	1.145	1.175	1.205

та и аустенита, можно рассчитать реальную деформацию решетки для подобного типа мартенситных превращений. В работе [5] для сплава Гейслера Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ с исходной структурой L2₁ (в неупорядоченном состоянии ОЦК) показано, что механизм деформации решетки при мартенситном превращении в фазу 6M оказался тот же самый, что и при превращении B2 → B19', т.е. сдвиг по плоскости (112) в направлении $[\bar{1}\bar{1}1]$ плюс дополнительная чистая деформация. Очевидно, в исследуемых сплавах Ni₅₁Mn₂₄Ga₂₅ и Ni₆₃Al₃₇, со структурой L2₁ и B2, имеющих в неупорядоченном состоянии структуру ОЦК, механизм деформации решетки при мартенситном превращении будет тот же, что и в сплаве Ni₄₇Mn₄₂In₁₁. Вариант расчета по ФТМП с использованием реального механизма деформации решетки аустенита мы называем кристаллографической теорией мартенситного превращения (КТМП) [14].

Для расчетов по КТМП характеристик мартенситного превращения в сплаве Ni₆₃Al₃₇ берем параметр решетки исходной кубической фазы $a_0 = 0.572$ нм, параметры решетки конечной тетрагональной фазы: $a_3 = 0.542$ нм, $c_3 = 0.637$ нм (табл. 1). Чистую деформацию кубической решетки для получения данной тетрагональной ре-

шетки выберем из эквивалентных вариантов следующим образом:

$$B_0 = \begin{pmatrix} 0.542 & 0 & 0 \\ 0.572 & & \\ 0 & 0.542 & 0 \\ & 0.572 & \\ 0 & 0 & 0.637 \\ & & 0.572 \end{pmatrix}.$$

Такая чистая деформация решетки может быть получена сдвигом по плоскости (112) в направлении $[\bar{1}\bar{1}1]$ на величину 0.159 и последующей деформации B₁, включающей растяжение вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}1]$ на 0.56%, сжатие вдоль $[1\bar{1}0]$ на 5.3% и растяжение вдоль $[112]$ на 4.85%. Расчет деформации решетки мартенсита при мартенситном превращении (B) делается так же, как это описано в работе [5] для сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁.

Для получения неискаженной в макромасштабе плоскости вводим в дальнейшие расчеты деформацию P, осуществляемую путем двойникования по системе (011)[01 $\bar{1}$] тетрагональной решетки матрицы мартенсита, соответствующей системе (011)[01 $\bar{1}$] в исходной фазе так, как это сделано в работе [5].

Рентгеноструктурные исследования позволяют напрямую найти в модулированном кристалле

мартенсита базисную ячейку. Из рис. 2 видно, что базисная ячейка не совпадает с элементарной ячейкой матрицы мартенсита. Из-за этого получается два ориентационных соотношения относительно исходной фазы: одно для решетки матрицы мартенсита, второе для решетки средней структуры модулированного кристалла мартенсита. Первая матрица (θ_1) для определения индексов направления в $L2_1$ -решетке, совпадающего с направлением в тетрагональной решетке матрицы мартенсита вычисляется следующим образом: $\theta_1 = RB$. Другая матрица (θ_2) для определения индексов направления в $L2_1$ -решетке, совпадающего с направлением в моноклинной решетке средней структуры мартенсита 14M равна:

$$\theta_2 = RDBm, \text{ где } m = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0.5 & 0 & 0.5 \\ -0.5 & 0 & 0.5 \end{pmatrix}.$$

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Помимо расчетов, выполненных по КТМП с использованием параметров решетки матрицы мартенсита, в табл. 2 также представлены результаты расчетов, выполненных по КТМП с использованием параметров элементарной ячейки 14M модулированной структуры мартенсита. Деформация решетки при мартенситном превращении в этом варианте рассчитывается следующим образом:

$$B = N^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \text{ctg}(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{a\sqrt{2}}{a_0} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{b}{a_0} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c \sin(\beta)\sqrt{2}}{3.5a_0} \end{pmatrix} N,$$

$$\text{где } N = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \text{ — матрица поворота координатных осей, } N^{-1} \text{ — обратная матрица.}$$

Полученное значение B оказалось точно такое же, как в работе [6], в которой использованы параметры другой элементарной ячейки (7R) данной модулированной структуры мартенсита.

Если сопоставить полученные результаты с кристаллографическими параметрами мартенситного превращения, рассчитанными в работе [6], то можно увидеть их полное совпадение. Последнее, как известно из [6, 17], хорошо совпадают с экспериментальными результатами. Следовательно, с экспериментом также хорошо будут совпадать оба наших варианта расчета.

Далее аналогичные расчеты проводим для сплава $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$. Для этого берем параметр исходной кубической фазы $a_0 = 0.5824$ нм [7] и вычисленные параметры конечной тетрагональной фазы матрицы мартенсита: $a = 0.555$ нм, $b = 0.555$ нм, $c = 0.636$ нм из табл. 1. Результаты расчетов также представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, при деформации сдвигом по $(112)[-1-1]$ получаются углы релаксационного поворота $\varphi = 0.28^\circ$ и $\varphi = 0.19^\circ$. При деформации сдвигом по $(011)[01-1]$ углы φ получаются на порядок больше: $\varphi = 3.38^\circ$ и $\varphi = 2.86^\circ$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно [15, 16], ФТМП описывает образование кристалла мартенсита произведением трех матриц: деформации Бейна (B), деформации (двойникованием или скольжением) при инвариантной решетке (P) и поворота (R). Деформация Бейна, являющаяся чистой деформацией, преобразует кристаллическую решетку аустенита в решетку мартенсита и поэтому называется деформацией решетки. Деформация при инвариантной решетке и поворот R необходимы для получения инвариантной плоскости кристалла мартенсита.

Если в КТМП в качестве деформации B используется реальная сдвиговая деформация, то в этом случае матрица R будет описывать лишь небольшой остаточный поворот, который мы называем релаксационным, так как считаем, что он связан с остаточными напряжениями в мартенсите. Очевидно, что в этом случае угол φ будет существенно менее 1 градуса. Если в расчеты по КТМП будет заложена система сдвига, не соответствующая реальной, то получим кратное увеличение угла φ .

Применительно к сплавам с многослойной мартенситной структурой условие реальности механизма деформации решетки аустенита в решетку мартенсита принимаем условие $\varphi < 1^\circ$. Это условие является необходимым.

Принято считать [1, 6], что мартенсит с модулированной структурой возникает в результате неоднородной сдвиговой деформации исходной решетки по системе $(110)[\bar{1}10]$. При таком сдвиге плоскость (110) и направление $[\bar{1}10]$ сохраняют свою ориентацию. В этом случае должны выполняться ориентационные соотношения $(110)_{B2} \parallel (001)_{14M}$ и $[\bar{1}10]_{B2} \parallel [100]_{14M}$ с точностью не хуже 1° . Однако отклонение $(001)_{14M}$ от $(110)_{B2}$, рассчитанное с помощью матрицы θ_2 из табл. 2, равно 2.37° для сплава $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ и 1.98° для сплава $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$. Отклонение $[100]_{14M}$ от $[\bar{1}10]_{B2}$ равно 2.82° для сплава $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ и 2.37° для сплава $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$. Значит, ориентационные соотношения $(110)_{B2} \parallel (001)_{14M}$ и $[\bar{1}10]_{B2} \parallel [100]_{14M}$ не выполняются. Следовательно,

Таблица 2. Расчетные кристаллографические параметры мартенситного превращения в сплавах $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ и $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$

Параметры	$\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ Расчет по КТМП сдвиг по $(112)[-1-11]$	$\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ Расчет по КТМП сдвиг по $(011)01-1]$	$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$ Расчет по КТМП сдвиг по $(112)[-1-11]$	$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25}$ Расчет по КТМП сдвиг по $(011)01-1]$
B	$\begin{pmatrix} 0.9458 & -0.0014 & -0.0612 \\ -0.0014 & 0.9458 & -0.0612 \\ 0.0521 & 0.0521 & 1.1097 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9475 & 0 & 0 \\ 0 & 0.9912 & -0.0422 \\ 0 & 0.0287 & 1.0622 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9502 & -0.0010 & -0.0502 \\ -0.0010 & 0.9545 & -0.0502 \\ 0.0437 & 0.0439 & 1.0891 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9511 & 0 & 0 \\ 0 & 0.9920 & -0.0342 \\ 0 & 0.0238 & 1.0501 \end{pmatrix}$
P	$\begin{pmatrix} 0.9998 & 0.0033 & 0.0032 \\ -0.0028 & 1.0554 & 0.0525 \\ 0.0025 & -0.0582 & 0.9445 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1.0091 & 0.0018 \\ 0 & -0.0091 & 0.9909 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9999 & 0.0022 & 0.0022 \\ -0.0020 & 1.0461 & 0.0442 \\ 0.0021 & -0.0479 & 0.9540 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1.0083 & 0.0083 \\ 0 & -0.0083 & 0.9917 \end{pmatrix}$
R	$\begin{pmatrix} 1.0000 & 0.0044 & 0.0021 \\ -0.0044 & 1.0000 & -0.0029 \\ -0.0021 & -0.0000 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9986 & 0.0073 & -0.0527 \\ -0.0060 & 0.9996 & 0.0257 \\ 0.0529 & -0.0253 & 0.9983 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0000 & 0.0033 & 0.0004 \\ -0.0033 & 1.0000 & 0.0000 \\ -0.0004 & -0.0001 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9990 & 0.0061 & -0.0453 \\ -0.0052 & 0.9998 & 0.020 \\ 0.0454 & -0.0200 & 0.9988 \end{pmatrix}$
g	0.1109	0.0182	0.0922	0.0166
P_1	$\begin{pmatrix} 0.9462 & 0.0063 & -0.0558 \\ -0.0056 & 1.0007 & -0.0058 \\ 0.0501 & -0.0058 & 1.0520 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9462 & 0.0063 & -0.0558 \\ -0.0057 & 1.0007 & -0.0060 \\ 0.0501 & -0.0059 & 1.0520 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9502 & 0.0046 & -0.0475 \\ -0.0042 & 1.0004 & -0.0040 \\ 0.0433 & -0.0040 & 1.0414 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9501 & 0.0054 & -0.0473 \\ -0.0049 & 1.0005 & -0.0047 \\ 0.0431 & -0.0047 & 1.0409 \end{pmatrix}$
ρ	$(0.6920; -0.0806; 0.7174)$	$(0.6920; -0.0814; 0.7173)$	$(0.7217; -0.0662; 0.6890)$	$(0.7237; -0.0781; 0.6857)$
s	$[-0.7294; -0.0763; 0.6798]$	$[-0.7294; -0.0772; 0.6797]$	$[-0.7526; -0.0629; 0.6554]$	$[-0.7544; -0.0743; 0.6522]$
g_1	0.1066	0.1066	0.0916	0.0914
θ_1	$\begin{pmatrix} 0.9462 & 0.0029 & -0.0592 \\ -0.0056 & 0.9456 & -0.0609 \\ 0.0501 & 0.0520 & 1.1099 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} 0.9502 & 0.0022 & -0.0499 \\ -0.0042 & 0.9545 & -0.0499 \\ 0.0433 & 0.0438 & 1.0892 \end{pmatrix}$	
$(o.c.)_1$	$(112)_T \parallel (1.009; 0.997; 2)_K$ $[-1-11]_T \parallel [-1.074; -1; 1.007]_K$		$(112)_T \parallel (1.007; 0.995; 2)_K$ $[-1-11]_T \parallel [-1.002; -1; 1.002]_K$	
θ_2	$\begin{pmatrix} 0.0310 & -0.9462 & -0.0253 \\ 0.5032 & 0.0056 & 0.4884 \\ -0.5289 & -0.0501 & 0.5325 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0310 & -0.9462 & -0.0253 \\ 0.5033 & 0.0057 & 0.4884 \\ -0.5289 & -0.0501 & 0.5325 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0260 & -0.9502 & -0.0219 \\ 0.5022 & 0.0042 & 0.4902 \\ -0.5227 & -0.0433 & 0.5270 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0263 & -0.9501 & -0.0214 \\ 0.5026 & 0.0049 & 0.4897 \\ -0.5228 & -0.0432 & 0.5267 \end{pmatrix}$
$(o.c.)_2$	$(12-1)_M \parallel (-1; 0.001; -0.991)_K$ $[-1-11]_M \parallel [-1; -0.001; 1.009]_K$		$(12-1)_M \parallel (-1; 0.009; -0.991)_K$ $[-111]_M \parallel [-1; -0.008; 1.009]_K$	
u	$[-0.0003; 0.4218; -0.9067]$	$[-0.4320; -0.8947; -0.1132]$	$[-0.0300; 0.1218; -0.9921]$	$[-0.4040; -0.9078; -0.1127]$
φ	0.280°	3.384°	0.192°	2.861°

Примечание. g — величина сдвига при инвариантной деформации мартенсита (P); ρ — инвариантная плоскость; s и g_1 — направление и величина сдвига при деформации формы (P_1); θ_1 — матрица перехода от тетрагональных координат матрицы мартенсита к кубическим координатам исходной фазы L_2 ; θ_2 — матрица перехода от моноклинных координат средней решетки модулированной структуры $14M$ к координатам исходной фазы L_2 ; $(o.c.)_1$ — ориентационные соотношения между решетками матрицы мартенсита и исходной фазы, $(o.c.)_2$ — между средней решеткой модулированной структуры мартенсита и решеткой исходной фазы, u — ось релаксационного поворота пластины мартенсита на угол φ в системе координат исходной фазы.

сдвиговая деформация аустенита по системе $\{110\}\langle 110 \rangle$ не является реальным механизмом мартенситного превращения в этих сплавах.

Согласно нашим представлениям, деформация решетки аустенита до параметров тетрагональной решетки матрицы мартенсита происходит путем сдвига по системе $\{112\}\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ и дополнительной деформации, а модулированная структура возникает в результате инвариантной деформации мартенсита двухслойными двойниками по системе $\{110\}\langle \bar{1}10 \rangle$. При сдвиге по системе $(112)[\bar{1}\bar{1}1]$ должны выполняться ориентационные соотношения $(112)_{B2} \parallel (112)_T$ и $[\bar{1}\bar{1}1]_{B2} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_T$ с точностью не хуже 1° . Рассчитанное отклонение $(112)_T$ от $(112)_{B2}$ с помощью матрицы θ_1 из табл.2 равно 0.22° для сплава $Ni_{63}Al_{37}$ и 0.20° для сплава $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$, а отклонение $[\bar{1}\bar{1}1]_T$ от $[\bar{1}\bar{1}1]_{B2}$ равно 0.19° для сплава $Ni_{63}Al_{37}$ и 0.05° для сплава $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$. Таким образом ориентационные соотношения $(112)_{B2} \parallel (112)_T$ и $[\bar{1}\bar{1}1]_{B2} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_T$ выполняются с хорошей точностью.

Сравнение значений углов релаксационного поворота показывает, что предложенный в настоящей работе механизм мартенситного превращения в сплавах с семислойной структурой мартенсита в 12–15 раз точнее описывает деформацию решетки аустенита до параметров решетки мартенсита при мартенситном превращении, чем механизм неоднородной сдвиговой деформации по системе $\{110\}\langle 110 \rangle$ аустенита. Таким образом, реальный механизм мартенситного превращения в этих сплавах содержит сдвиг в аустените по системе $\{112\}\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ и двойникование в тетрагональном мартенсите (в решетке матрицы мартенсита) по системе $(110)[\bar{1}10]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исходя из экспериментальных данных о средней кристаллической структуре 14M-мартенсита сплавов $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$ и $Ni_{63}Al_{37}$, были рассчитаны параметры решеток матрицы мартенсита. На основе полученных параметров был выполнен расчет кристаллографических характеристик мартенситного превращения для данных сплавов: деформации решетки, деформации при инвариантной решетке, деформации формы, инвариантной плоскости, ориентационных соотношений, величины и направления сдвига, а также расчет угла релаксационного поворота мартенситного кристалла.

2. Определен механизм мартенситного превращения $L2_1 \rightarrow 14M$ и $B2 \rightarrow 14M$ в данных сплавах, при котором угол релаксационного поворота мартенситного кристалла минимален и равен 0.192° в сплаве $Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$ и 0.280° в сплаве $Ni_{63}Al_{37}$. Такие

малые значения угла поворота мартенситного кристалла характерны лишь для реального механизма мартенситного превращения.

3. Данный механизм мартенситного превращения состоит из деформации решетки аустенита путем сдвига по плоскости (112) в направлении $[-1-11]$ в исходной ОЦК-фазе (без учета сортности атомов), дополнительного растяжения в направлении нормали к плоскости сдвига, растяжения в направлении сдвига и сжатия в поперечном направлении, а также деформации мартенсита при инвариантной решетке, происходящей путем образования двухслойных двойников, создающих семислойную модуляцию кристаллической структуры в этих сплавах.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ РФ по темам “Структура” № АААА-А18-118020190116-6 и “Давление” № АААА-А18-118020190104-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. Ферромагнетики с памятью формы // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 577–608.
2. Chopra H.D., Chunhai Ji, Kokorin V.V. Magnetic-field-induced twin boundary motion in magnetic shape-memory alloys // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 22. R14913–14915.
3. Ullakko K., Huang J.K., Kantner C., O’handley R.C., Kokorin V.V. Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals // Appl. Physics Letters. 1996. V. 63. № 13. P. 1966–1968.
4. Sozinov A., Likhachev A.A., Lanska N., Ullakko K. Giant magnetic-field-induced strain in $NiMnGa$ seven-layered martensitic phase // Appl. Physics Letters. 2002. V. 80. № 10. P. 1746–1748.
5. Гундырев В.М., Калетина Ю.В. Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплаве Гейслера $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1193–1199.
6. Murakami Y., Otsuka K., Hanada S., Watanabe S. Crystallography of stress-induced $B2 \rightarrow 7R$ martensitic transformation in a Ni–37.0 at. % Al alloy // Mater. Trans. JIM. 1992. V. 33. P. 282–288.
7. Martynov V.V. X-ray diffraction study of thermally and stress-induced phase transformations in single crystalline Ni–Mn–Ga alloys // J. Phys. IV (Paris). 1995. V. 5. С. 8–91.
8. Мартынов В.В., Энами К., Хандрос Л.Г., Ненно С., Ткаченко А.В. Структура мартенситных фаз, образующихся в сплаве 63.1 ат. % Ni–Al при растяжении // ФММ. 1983. Т. 55. № 5. С. 982–989.
9. Гундырев В.М., Калетина Ю.В. Рентгеноструктурное исследование структуры мартенсита сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ // ФММ. 2018. Т. 119. № 10. С. 1018–1024.
10. Гундырев В.М., Зельдович В.И. Кристаллографический анализ мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$

- в никелиде титана // Изв. РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 1. С. 24–27.
11. Гундырев В.М., Зельдович В.И. Кристаллографический анализ мартенситного превращения в железоникелевом сплаве с двойникованным мартенситом // Изв. РАН. Сер. физическая, 2013. Т. 77. № 11. С. 1638–1643.
 12. Гундырев В.М., Зельдович В.И. Кристаллографический анализ мартенситного ГЦК → ОЦТ превращения в высокоуглеродистой стали // ФММ. 2014. Т. 115. № 10. С. 1035–1042.
 13. Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М. Кристаллографический анализ мартенситного превращения в среднеуглеродистой стали с пакетным мартенситом // ФММ. 2016. Т. 117. № 10. С. 1052–1062.
 14. Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М. Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплавах железа // ФММ. 2020. Т. 121. № 11. С. 1142–1161.
 15. Wechsler M.S., Lieberman D.S., Read T.A. On the Theory of the Formation of Martensite // Trans. AIME. 1953. V. 197. P. 1503–1515.
 16. Wayman C.M. Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations. N.Y.–London. 1964. 193 p.
 17. Murakami Y., Otsuka K., Hanada S., Watanabe S. Self-accommodation and morphology of 14M (7R) martensites in a Ni–37.0 at. % Al alloy // Mater. Sci. Eng. A189. 1994. P. 181–199.