

05

Фазовые превращения и свойства сплава Гейслера системы Ni–Mn–In

© Ю.В. Калетина, В.М. Счастливец, Е.А. Фокина

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: kaletina@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 13 февраля 2013 г.

Исследованы фазовые и магнитные превращения в ферромагнитном сплаве системы Ni–Mn–In с использованием методов дилатометрии, магнитометрии, металлогграфии и сканирующей электронной микроскопии. Установлено влияние магнитного поля разной напряженности на мартенситное превращение и магнитные переходы сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁. Показано, что в области магнитоструктурного перехода наблюдаются аномалии в поведении коэффициента линейного расширения и намагниченности.

Интенсивно развивающиеся экспериментальные и теоретические исследования фазовых превращений ферромагнитных сплавов Гейслера на основе системы Ni–Mn–Z (Z = Ga, Sn, Sb, In) связаны с их уникальными свойствами, которые проявляются при изменении различных внешних факторов. Ферромагнитные сплавы с эффектом памяти формы интересны с точки зрения их исключительных магнитоупругих свойств. Эффект памяти формы можно контролировать при изменении как температуры, так и магнитного поля. Влияние магнитных полей небольших значений делает интересными ферромагнитные сплавы для разработки магнитоуправляемых датчиков и приводов. Среди сплавов Гейслера с эффектом памяти формы наиболее изученной является система Ni–Mn–Ga [1,2]. В этих сплавах происходит структурный фазовый переход из высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную тетрагональную фазу и магнитный фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Характерной особенностью сплавов Ni–Mn–Ga является то, что в сплавах этого семейства наблюдается совмещение мартенситного и ферромагнитного переходов в единый магнитоструктурный переход [1]. В настоящее время ведется поиск новых сплавов, не содержащих галлий, с температурами мартенситного превращения, близкими к комнатной. В семействе магнитоупо-

рядоченных сплавов Гейслера на основе системы Ni–Mn, легированных элементами III группы периодической системы, например индием, может наблюдаться более сложная картина фазовых и магнитных переходов [3–12]. Японскими авторами [4] были исследованы магнитные и мартенситные превращения в ферромагнитных сплавах с памятью формы Ni–Mn–Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$). Во всех сплавах наблюдали сложное (2- или 3-кратное) мартенситное превращение [4].

Вопрос о последовательности фазовых превращений и магнитных переходов в ферромагнитных сплавах Гейслера на основе системы Ni–Mn, легированных оловом, индием, достаточно сложен. Поэтому проведение экспериментальных исследований фазовых превращений ферромагнитных сплавов, не содержащих галлий, а также взаимосвязь превращений с использованием различных внешних воздействий, особенно магнитного поля, представляет интерес как с научной, так и с практической точки зрения.

В данной работе изучали структуру и свойства ферромагнитного сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, который был выбран из серии выплавленных сплавов, так как температура фазового превращения в нем близка к комнатной. Химический состав исследуемого сплава: Ni = 46.82; Mn = 42.31; In = 10.87 at.%. Электронная концентрация $e/a = 7.97$ определяется как сумма произведений количества валентных d - и s -электронов атомов никеля и марганца и s - и p -электронов атомов индия на атомную долю каждого химического элемента в сплаве. Слиток выплавляли методом электродуговой плавки в атмосфере аргона в секторе синтеза сплавов и монокристаллов ИФМ УрО РАН. Сплав подвергали длительному гомогенизирующему отжигу при температуре 1123 К в течение 24 h с последующим охлаждением с печью, а затем из него электроискровым методом вырезали образцы для дилатометрических, магнитных измерений и структурных исследований.

Структурные исследования выполнены на оптическом микроскопе „Neophot-30“ на шлифах после травления и на сканирующем электронном микроскопе „Quanta-200“ с локальным микрорентгеноспектральным анализом. Коэффициент линейного расширения α определяли на основе измерений удлинения образца на дилатометре DL-1500RHP в интервале температур от 100 до 480 К при скорости нагрева 2 K/min в атмосфере гелия. Магнитные измерения выполнены в Центре коллективного пользования в ИФМ УрО РАН на установке MPMS-XL-5 (Quantum Design), в которой получали стационарные поля напряженностью до 4.0 MA/m (50 kOe) в широком диапазоне температур.

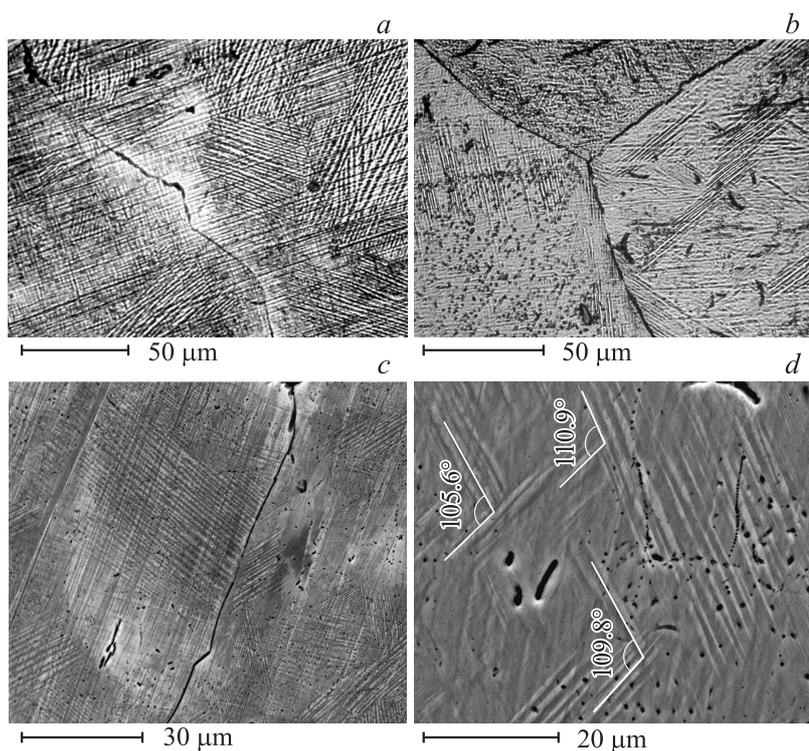


Рис. 1. Структура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига при 1123 К в течение 24 h, а также: *a, c* — дополнительного охлаждения до 77 К и отогрева до комнатной температуры; *b, d* — последующей обработки в магнитном поле $H = 50 \text{ kOe}$.

Сплавы Ni–Mn–In стехиометрического состава обычно в исходном состоянии имеют кубическую структуру исходной фазы $L2_1$. Атомы никеля занимают угловые позиции куба, образуя своеобразный каркас решетки. Атомы индия и марганца расположены поочередно в центре проекции базисной плоскости $\{220\}$ фазы $L2_1$. После отжига при 1123 К в течение 24 h и последующего охлаждения структура слитка поликристаллическая. Размер зерна составлял $200 \mu\text{m}$ и более. После травления на шлифах видны области, отделенные друг от друга границами, соответствующими исходному зерну. После отжига образцы

сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ подвергали последующему охлаждению до 77 К, а затем отогревали до комнатной температуры (рис. 1, *a, c*). Следует отметить, что после охлаждения до 77 К и отогрева до комнатной температуры четко выявляется мартенситная структура. Кристаллы мартенсита хорошо видны при металлографическом исследовании. Сканирующая электронная микроскопия показала (рис. 1, *c*), что мартенсит представляет собой пакеты тонких пластин с плоскими когерентными границами разделов. Мартенситные кристаллы в соседних пакетах располагаются под углом приблизительно $105\text{--}110^\circ$ относительно друг друга. Внутри каждого пакета длинные оси тонких кристаллов выстраиваются параллельно друг другу. Предварительные электронно-микроскопические исследования показали, что тонкие кристаллы мартенсита внутри пакетов состоят из двойников.

На рис. 2, *a* приведена зависимость относительного удлинения ($\Delta L/L$) сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ от температуры. Образование высокотемпературной фазы происходит в интервале температур: $A_s = 310\text{ К}$ — $A_f = 335\text{ К}$. Интервал мартенситного превращения: $M_s = 323\text{ К}$ — $M_f = 299\text{ К}$. Температурный гистерезис — 10 К.

Зависимости коэффициента линейного расширения α от температуры для исследованного сплава представлены на рис. 2, *b*. При нагреве на кривой наблюдается один пик, максимальное значение α соответствует температуре 321 К. При охлаждении зависимость коэффициента линейного расширения от температуры более сложная. На кривой присутствует несколько различных пиков, средний из которых, по-видимому, связан с предмартенситным переходом или межмартенситным превращением, которые могут иметь место в сплавах с эффектом памяти формы [1,13]. Различные предпереходные явления — формирование мягких мод, аномальное уширение рефлексов рентгеновского спектра, иногда предшествуют превращениям мартенситного типа. В сплавах Гейслера Ni_2MnGa наряду с предпереходными явлениями наблюдали предмартенситный фазовый переход [1]. Таким образом, при обратном превращении наблюдается смещение максимума α в область низких температур на 10 К.

Сплав $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ подвергали действию магнитного поля напряженностью 50 Ое и 50 кОе. Температурные зависимости величины намагниченности при охлаждении до 4.2 К и нагреве до 400 К образцов сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ в магнитном поле разной напряженности приведены на рис. 3. При охлаждении сплава от 400 К в слабом магнитном поле

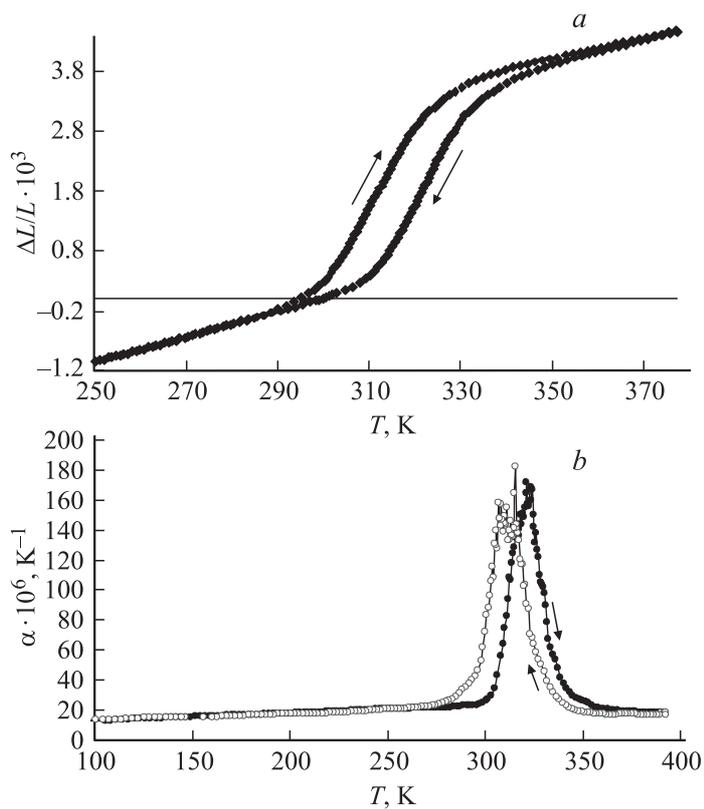


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения (*a*) и коэффициента линейного расширения (*b*) от температуры при нагреве (●) и охлаждении (○) сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$.

$H = 50 \text{ Oe}$ при температуре $T \sim 323 \text{ K}$ наблюдали резкое увеличение намагниченности. При $T = 323 \text{ K}$ аустенит испытывает магнитное превращение и переходит из парамагнитного в ферромагнитное состояние. При дальнейшем охлаждении происходит мартенситное превращение, в результате которого образуется мартенсит с нулевой намагниченностью, пара- или антиферромагнитный. Температура Кюри аустенита (T_C^A) близка к температуре мартенситной точки сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$.

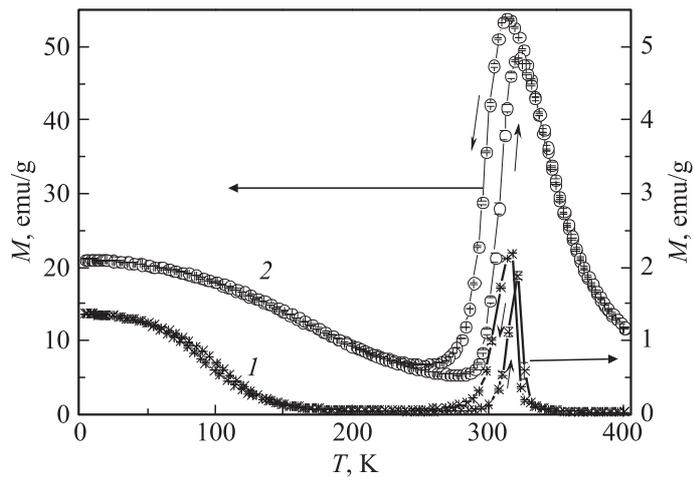


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ в магнитном поле разной напряженности: $H = 50 \text{ Oe}$ (1) и $H = 50 \text{ kOe}$ (2).

Фактически в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ наблюдается магнитоструктурный переход, при котором температуры магнитного и мартенситного превращения совпадают. Этот мартенсит при дальнейшем охлаждении испытывает магнитное превращение и переходит в ферромагнитное состояние. Температура Кюри мартенсита (T_C^M) $\sim 125 \text{ K}$. При нагреве наблюдается практически полная обратимость превращений с небольшим смещением (на $\sim 15 \text{ K}$) в область более высоких температур. В магнитном поле высокой напряженности 50 kOe температуры начала (M_s) и окончания (M_f) мартенситного превращения незначительно снижаются, а $\Delta M = M_f - M_s$ увеличивается с 28 в поле 50 Oe до 40 K в поле 50 kOe .

Сравнение температурных зависимостей намагниченности сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ в магнитном поле разной напряженности — 50 Oe (кривая 1) и 50 kOe (кривая 2) показало, что при увеличении напряженности магнитного поля изменяется общий уровень намагниченности сплава. Так, в магнитном поле $H = 50 \text{ Oe}$ максимальное значение намагниченности на пике кривой 1 достигает значения 2 emu/g , в то время как в сильном постоянном магнитном поле $H = 50 \text{ kOe}$ максимальное значение намагниченности на пике кривой 2 достигает

значения 55 emu/g. Таким образом, увеличение намагниченности в области магнитного перехода при $T = 323$ К составляет ~ 25 раз. В области низких температур также наблюдали увеличение намагниченности, но в меньшей степени. При температуре жидкого гелия $T = 4,2$ К в поле 50 кОе намагниченность сплава увеличивается почти в 15 раз (с 1.4 до 22 emu/g). Возможно, сильное увеличение намагниченности при температурах вблизи комнатной ($T = 323$ К) связано с совпадением магнитного и структурного перехода в исследуемом сплаве, а именно с одновременно происходящим магнитным переходом аустенита из пара- в ферромагнитное состояние и мартенситным превращением. Заметим, что в цикле охлаждение–нагрев намагниченность изменяется обратимо, возвращаясь к первоначальному значению при $T = 400$ К. Температурный гистерезис (15 К) наблюдается в области температур, соответствующих интервалу мартенситного превращения.

Микроструктура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после обработки в магнитном поле напряженностью $H = 50$ кОе в температурном интервале 400–4.2 К представлена на рис. 1, *b, d*. Видно, что мартенсит, полученный после обработки в сильном магнитном поле, по морфологии не отличается от мартенсита, полученного при охлаждении. Мартенситное превращение при обработке в магнитном поле $H = 50$ Ое происходит в интервале температур: $M_s = 316$ К, $M_f = 288$ К и составляет около 25–30 К. После обработки в сильном постоянном магнитном поле наблюдали изменение температуры мартенситного превращения: $M_s = 314$ К, $M_f = 274$ К. Отмечено снижение температур M_s и M_f сплава в магнитном поле $H = 50$ кОе по сравнению с полем $H = 50$ Ое.

Таким образом, в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ при обработке в широком интервале температур 400–4.2 К в магнитном поле наблюдали несколько превращений. В области относительно высоких температур при T_C^A происходит превращение парамагнитного аустенита в ферромагнитный аустенит, затем при охлаждении (при $T = M_s$) наблюдается мартенситное превращение с образованием антиферро- или парамагнитного мартенсита. При температуре T_C^M наблюдали магнитное превращение в мартенситном состоянии. Аустенит и мартенсит имеют разную температуру Кюри. Таким образом, ферромагнитное превращение наблюдали как в исходной аустенитной, так и в образовавшейся мартенситной фазе.

Из литературы [2,3,5,8] известно, что магнетизм сплавов системы Ni–Mn–In обусловлен преимущественно атомами марганца и обменным взаимодействием между атомами никеля и марганца. Экспери-

ментальные и теоретические исследования показывают, что в сплавах Гейслера магнитоупругое взаимодействие играет большую роль. В результате этого взаимодействия происходит совпадение магнитного и структурного переходов. Наблюдаются магнитоструктурные фазовые переходы, когда, например, аустенитный ферромагнетик переходит в мартенситный пара- или антиферромагнетик.

Температурные зависимости изменения намагниченности в сильном магнитном поле $H = 50 \text{ kOe}$ могут быть использованы для оценки величины намагниченности сплава в разных структурных состояниях, а также позволяют оценить степень влияния магнитного поля на температуру мартенситного превращения. Увеличение намагниченности сплава в постоянном поле высокой напряженности и хорошая обратимость ее изменения в зависимости от температуры, а также близость температуры мартенситного превращения к комнатной температуре делает привлекательным исследуемый сплав в качестве объекта, который может быть использован на практике.

Таким образом, экспериментально выявлено влияние магнитного поля высокой напряженности на фазовые превращения сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ с температурами магнитного и мартенситного перехода, близкими к комнатной. Установлено, что ферромагнитное превращение наблюдается в высокотемпературной аустенитной и в низкотемпературной мартенситной фазах. Температура Кюри аустенита находится выше температуры Кюри мартенсита. С увеличением напряженности магнитного поля расширяется интервал мартенситного превращения. В области магнитоструктурных переходов наблюдаются аномалии в поведении свойств (коэффициента линейного расширения и намагниченности) сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$.

Исследования структурных превращений и свойств новых ферромагнитных материалов имеют практическое значение для понимания факторов, определяющих механизмы фазовых превращений и соответствующие изменения магнитоструктурных свойств, что позволит использовать подобные материалы в современной технике.

Авторы признательны и благодарны В.А. Казанцеву за проведение дилатометрических измерений и А.В. Королеву за проведение магнитных измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-00050-а, а также при поддержке проекта президиума УрО РАН 12-У-2-1022.

Список литературы

- [1] Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т. и др. // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 577–608.
- [2] Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В. и др. // УФН. 2006. Т. 176. № 8. С. 900–906.
- [3] Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А. Мартенситное превращение в магнитном поле. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 322 с.
- [4] *Sitou Y., Imano Y., Koeda N.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. N 9. P. 4358–4360.
- [5] *Ito W., Imano Y., Kainuma R.* et al. // *Metalurgical and Materials Trans. A.* 2007. V. 38A. P. 759–766.
- [6] *Han Z.D., Wang D.H., Zhang C.L.* et al. // *Solid State Communications.* 2008. V. 146. P. 124–127.
- [7] *Krenke T., Acet M., Wassermann E.F.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 014412.
- [8] *Krenke T., Acet M., Wassermann E.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 174413.
- [9] Бучельников В.Д., Загребин М.А., Таскаев С.В. и др. // Известия РАН. Сер. Физ. 2008. Т. 72. № 4. С. 596–600.
- [10] *Kainuma R., Imano Y., Ito W.* et al. // *Nature.* 2006. V. 439. P. 957–960.
- [11] *Han Z.D., Wang D.H., Zhang C.L.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 182507.
- [12] *Schastlivtsev V.M., Kaletina Yu.V., Fokina E.A.* et al. // *The Physics of Metals and Metallography.* 2011. V. 112. N 1. P. 61–71.
- [13] Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 162 с.