

05.1;05.4

О влиянии легирования кобальтом на термоупругие мартенситные превращения в ферромагнитных сплавах Гейслера $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ с магнитоуправляемым эффектом памяти формы

© В.Г. Пушин, А.В. Королев, Н.И. Коуров, Н.Н. Куранова,
Е.Б. Марченкова, А.Г. Попов

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: pushin@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 9 апреля 2013 г.

Исследованы фазовый состав, структура, магнитные и термоупругие мартенситные превращения и физические свойства (магнитная восприимчивость, намагниченность, электросопротивление) в многокомпонентных магнитных сплавах с магнитоуправляемым эффектом памяти формы $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ (с содержанием Co $x = 0, 1, 2, 3, 10$ at.%). Определены критические температуры магнитных переходов и термоупругих мартенситных превращений. Показано, что изученные сплавы в аустенитном состоянии являются твердыми растворами замещения на основе квазитройной $L2_1$ -сверхструктуры $(\text{Ni,Co})_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$.

Атомно-упорядоченные $B2$ -сплавы на основе NiTi и $L2_1$ -сплавы Гейслера на основе Ni_2MnGa представляют особый класс интеллектуальных функциональных конструкционных материалов с большим инновационным потенциалом благодаря термоупругим мартенситным превращениям (ТМП), эффектам памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости (ЭСУ) [1–7]. Специфической особенностью ферромагнитных $L2_1$ -интерметаллидов и сплавов на их основе является то, что ТМП и обусловленными ими обратимыми ЭПФ и ЭСУ возможно управлять магнитным полем, а не только температурой и внешними усилиями. Во всех этих интерметаллических соединениях и их сплавах со структурой типа $B2$ и $L2_1$ предшествуют ТМП предпереходное размягчение ряда модулей упругости и фононных мод и предмартенситные

наноструктурные внутрифазовые превращения [1–7]. Известно также, что основные характеристики ферромагнитных сплавов с ЭПФ на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ (указаны атомные %) коррелируют с усредненным числом валентных электронов, приходящихся на атом (e/a), и определяются характером магнитоупругого взаимодействия [6].

В данной работе впервые исследовано влияние легирования кобальтом на структуру, фазовый состав, фазовые магнитное и мартенситное превращения, характеристики магнитной и атомно-кристаллической структуры и изменения физических свойств магнитных нестехиометрических квазитройных сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ (at.%) с магнитоуправляемым эффектом памяти формы. Базовым выбран тройной сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ с $L2_1$ -аустенитом и критическими температурами обоих фазовых переходов выше комнатной. Изучены сплавы с содержанием кобальта $x = 0, 1, 2, 3$ и 10 at.%, синтезированные индукционной плавкой в атмосфере аргона с последующей гомогенизацией в вакуумированных кварцевых ампулах при 1073 – 1173 К в течение 30 h. Используемые методы исследований и их возможности подробно описаны в наших предыдущих работах по изучению легированных сплавов Гейслера, подвергнутых различным внешним воздействиям [7–12].

Рентгенодифрактометрически и электронно-микроскопически установлено, что в исходном состоянии сплавы имеют атомноупорядоченную по $L2_1$ -типу поликристаллическую микроструктуру в виде полиэдрических зерен с размерами 50 – 500 μm и являются твердыми растворами замещения на основе $L2_1$ -сверхструктуры. В качестве избыточной фазы в сплавах присутствуют включения оксидов марганца (~ 3 mass%).

Показано, что все сплавы при комнатной температуре находятся в ферромагнитном состоянии. Их точка Кюри T_C была определена по изменению магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и намагниченности $J(T)$ при понижении температуры, типичном для магнитных фазовых переходов второго рода как в слабых ($H = 80$ кА/м), так и в сильных магнитных полях ($H = 4$ МА/м) (рис. 1). ТМП аустенитной $L2_1$ -фазы в мартенситную фазу в сильных магнитных полях сопровождается при температуре начала прямого превращения M_s скачкообразным возрастанием намагниченности J , завершающимся в точке конца превращения M_f . Величина скачка J с ростом концентрации кобальта несколько уменьшается. При охлаждении в слабых полях точки M_s и M_f отчетливо идентифицируются по резкому снижению намагни-

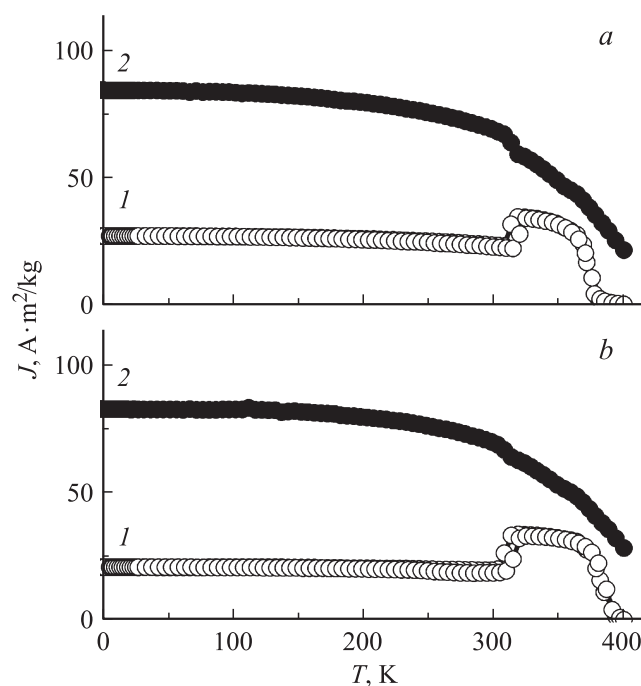


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $J(T)$, измеренные при $H = 80 \text{ kA/m}$ (кривые 1) и $H = 4 \text{ MA/m}$ (кривые 2), сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$: $a - x = 0$, $b - x = 1$, $c - x = 2$, $d - x = 3$. Зависимость электросопротивления (кривая 3) и мнимой части динамической магнитной восприимчивости (кривая 4) сплава $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ (e).

ченности. При последующем нагреве в интервале температур начала и конца обратного мартенситного превращения A_s и A_f происходит увеличение $J(T)$. Такие изменения намагниченности связаны с тем, что при ТМП в низкосимметричную мартенситную фазу заметно увеличивается константа магнитокристаллической анизотропии, которая в слабых магнитных полях в основном и контролирует наблюдаемое поведение намагниченности. Величина спонтанной намагниченности J_S особенно сильно возрастает для сплава с Co 10 at.%, что, очевидно, обусловлено увеличением концентрации более магнитных атомов ко-

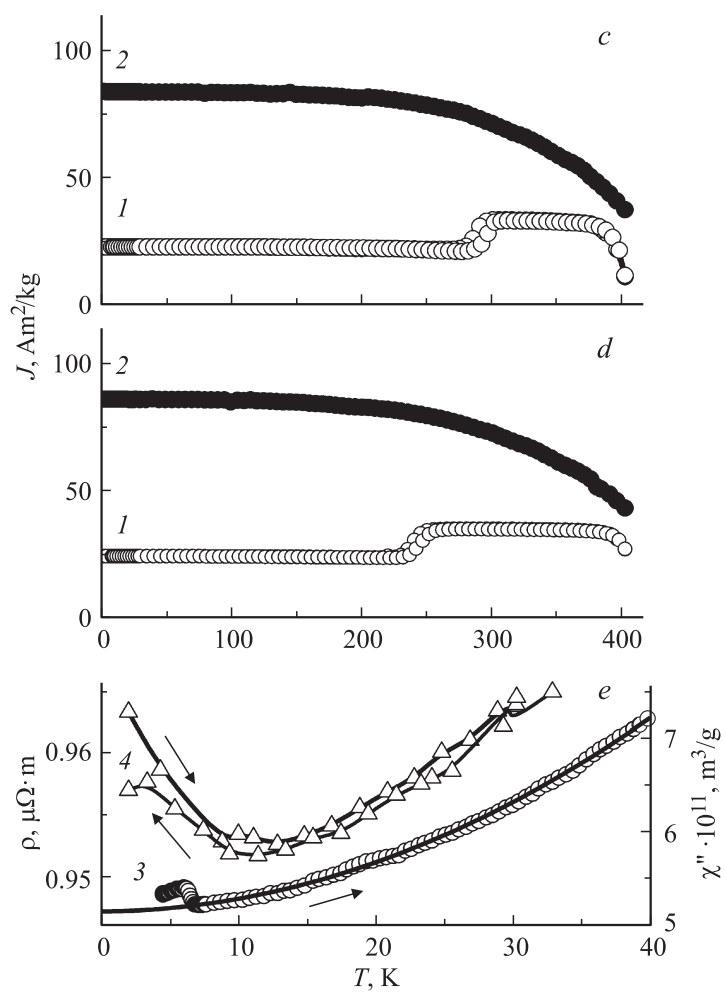


Рис. 1 (продолжение).

бальта взамен никеля, расположенных в ближайшем друг от друга окружении (см. таблицу). Легирование кобальтом сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ путем замещения никеля приводит также к достаточно сильному

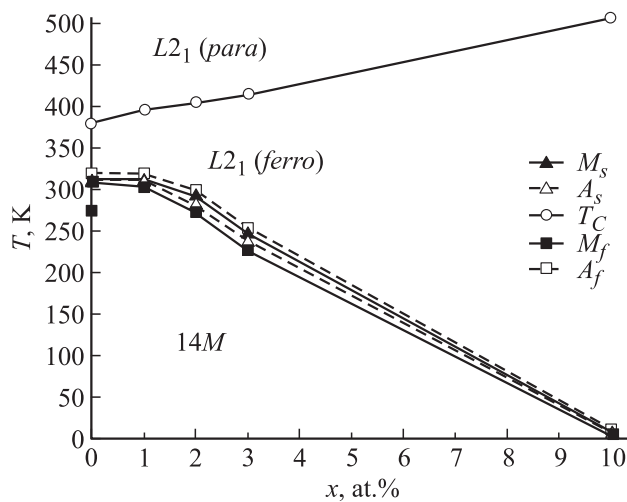


Рис. 2. Диаграмма фазовых переходов сплавов $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$.

Химический состав и физические характеристики сплавов $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$

Состав, x	e/a	T_C, K	M_s, K	M_f, K	A_s, K	A_f, K	$J_s, Am^2/kg$	$H_C, kA/m$
0	7.66	379	314	308	313	319	81.1	32.2
1	7.65	396	312	304	311	318	79.6	25.0
2	7.64	405	294	272	282	299	81.7	23.1
3	7.3	415	247	229	235	254	82.4	16.0
10	7.56	506	6	2	6	10	107.0	16.1

увеличению T_C и, напротив, уменьшению коэрцитивной силы H_C и критических температур ТМП (рис. 2, см. таблицу). Расчеты показывают, что увеличение количества кобальта до 10 at.% в сплавах $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ сопровождается снижением средней электронной концентрации e/a на величину 0.1, что коррелирует с уменьшением температур прямого и обратного ТМП.

Позволяют определить температуры структурного и магнитного фазовых переходов не только данные магнитных измерений, но и измерения электросопротивления $\rho(T)$. На зависимостях $\rho(T)$ сплавов

$\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ также фиксируется излом при T_C и аномалия в виде скачка с температурным гистерезисом в окрестности температуры ТМП. Кроме того, из нелинейного поведения $\rho(T)$ следуют явные признаки предпереходного состояния еще в преддверии магнитного перехода. При низкотемпературных измерениях для сплава $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$, наиболее богатого кобальтом, была обнаружена аномалия на зависимости $\rho(T)$ в интервале температур вблизи 6 К (рис. 1, *e*). Аномалии такого вида на кривых $\rho(T)$ обычно наблюдаются в окрестности ТМП, которое в исследованных сплавах других составов реализуется в области более высоких температур (рис. 1, 2). Интересно, что на температурных зависимостях намагниченности $J(T)$ данного сплава, измеренных как в сильных, так и в слабых магнитных полях, в области низких температур какие-либо особенности не были обнаружены. Однако низкотемпературные измерения мнимой части динамической магнитной восприимчивости $\chi''(T)$, проведенные в нулевом статическом магнитном поле, выявили аномальный рост ниже 10 К, свидетельствующий о резком усилении поглощения электромагнитного поля, что характерно для фазового превращения (рис. 1, *e*). Кроме того, на зависимостях $\chi''(T)$, полученных в процессе охлаждения и нагрева образцов, при температурах ниже 10 К имеет место узкий температурный гистерезис, свидетельствующий о высокообратимом термоупругом мартенситном механизме структурного фазового перехода. Таким образом, из анализа поведения $\rho(T)$ и $\chi''(T)$ следует, что в сплаве с 10 at.% Со при столь необычно низких температурах 2–10 К действительно обнаружено ТМП.

По данным рентгеновских и электронно-микроскопических исследований во всех изученных сплавах происходят при охлаждении прямые ступенчатые ТМП $L2_1 \rightarrow 10M \rightarrow 14M$, а при последующем нагреве обратные $14M \rightarrow 10M \rightarrow L2_1$ (рис. 3). Сплавы без кобальта и с 1 at.% Со испытывают ТМП при охлаждении до комнатной температуры, тогда как остальные исследованные сплавы — при более низких температурах. В пределах зерна мартенсит имеет мультипакетную морфологию (рис. 3, *a*). Пакеты состоят из пластинчатых, попарно-двойниково-ориентированных кристаллов, габитус которых близок $\{101\}L2_1$ -аустенита. По данным просвечивающей электронной микроскопии их внутренняя субструктура характеризуется наличием тонких вторичных нанодвойников и дефектов упаковки по системе сдвига $\{101\}\langle 10\bar{1}\rangle$ тетрагонального мартенсита с $c/a \approx 1.2$. Более точно, с

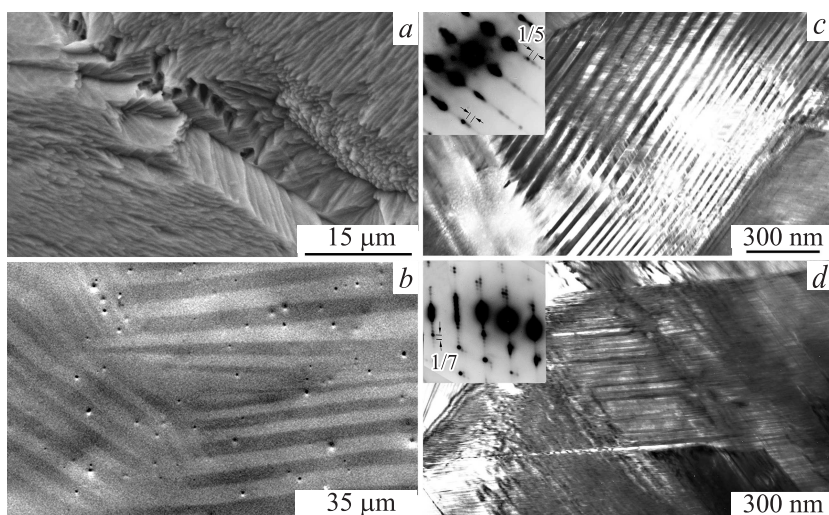


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения сплавов $\text{Ni}_{49}\text{Co}_1\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ (*a*) и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ (*b*), полученные во вторичных электронах на отражение, и сплава $\text{Ni}_{49}\text{Co}_1\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$, полученного на просвет (*c, d*), с соответствующими электронограммами пакетного 10M- (*c*) и 14M-мартенсита (*d*).

учетом появления на рентгено- и микроэлектронограммах при охлаждении эквидистантно-расположенных экстрарефлексов между структурными отражениями на расстояниях, составляющих „1/5“, мартенсит определяется как длиннопериодная наноструктурированная фаза типа 10M (рис. 3, *c*). При дальнейшем охлаждении возникают сателлиты на „1/7“, что характеризует длиннопериодную фазу 14M (рис. 3, *d*). Второе межмартенситное превращение 10M ↔ 14M, являясь по своей природе адаптивным, по нашим данным, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии при охлаждении образцов, реализуется по механизму *in situ* и, как следствие, практически не изменяет микроморфологию и кристаллографическую ориентацию мартенситных кристаллов, т. е. в кристаллах мартенсита постепенно модифицируется длиннопериодная модуляция укладки базисных плоскостей от вида $(3\bar{2})$ к $(5\bar{2})$ в обозначении Жданова. Как следствие, в измерениях

физических свойств эти межмартенситные превращения практически не идентифицируются и могут быть выявлены только при прямых структурных дифракционных исследованиях. Итак, можно сделать вывод, что все сплавы испытывают при охлаждении ступенчатые ТМП $L2_1 \rightarrow 10M \rightarrow 14M$, а при последующем нагреве $14M \rightarrow 10M \rightarrow L2_1$.

Методом магниточувствительного контраста на сканирующем электронном микроскопе была впервые изучена магнитная доменная структура данных сплавов. Установлено, что она в $L2_1$ -аустените имеет преимущественно лабиринтную микроморфологию, тогда как в сплавах в мартенситном состоянии магнитные домены и двойниково-ориентированные первичные пластинчатые кристаллы пакетной морфологии практически совпадают (рис. 3, *b*).

Таким образом, в данной работе показано, что изученные сплавы являются твердыми растворами замещения на основе тройной $L2_1$ -сверхструктуры. При легировании кобальтом (до 10 at.%) их температура Кюри возрастает до 500 К, тогда как мартенситные температуры снижаются от комнатной до 6–10 К, что коррелирует с уменьшением средней электронной концентрации e/a сплавов и может быть также связано со снижением степени дальнего атомного порядка в легированных кобальтом твердых растворах замещения по типу $(\text{Ni,Co})_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$.

Данная работа выполнена по плану УрО РАН при частичной поддержке РФФИ (№ 11-02-00021), президиума РАН (№ 12-П-2-1060) и Уральского отделения РАН (№ 12-У-2-1036) при использовании оборудования ЦКП ИФМ УрО РАН.

Список литературы

- [1] Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
- [2] Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- [3] Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 440 с.
- [4] Pushin V.G. // Phys. Met. Metallography. 2000. V. 90. N 1. P. S68.
- [5] Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушин В.Г. // ФММ. 2011. V. 111. N 2. P. 169.

- [6] *Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И.* // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 577.
- [7] *Пушин В.Г., Коуров Н.И., Королев А.В., Казанцев В.А., Юрченко Л.И., Коледов В.В., Шавров В.Г., Ховайло В.В.* // ФММ. 2005. Т. 99. № 4. С. 64.
- [8] *Коуров Н.И., Королев А.В., Пушин В.Г., Коледов В.В., Шавров В.Г., Ховайло В.В.* // ФММ. 2005. Т. 99. № 4. С. 38.
- [9] *Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Gunderov D.V., Korolev A.V., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Valiev E.Z., Yurchenko L.I.* // Materials Transactions. 2006. V. 47. N 03. P. 546.
- [10] *Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Казанцев В.А., Марченкова Е.Б., Уксусников А.Н.* // ФММ. 2007. Т. 103. № 3. С. 280.
- [11] *Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Марченков В.В., Марченкова Е.Б., Казанцев В.А., Weber H.W.* // ФТТ. 2011. В. 53. С. 89.
- [12] *Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Казанцев В.А., Белозеров Е.Б., Марченкова Е.Б.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 2. С. 50.