

PACS numbers: 75.30.Sg, 75.60.Ej, 81.30.Kf, 81.40.Rs, 75.30.-m, 75.30.Kz

Фазовый наклёп в ферромагнитном сплаве с памятью формы Ni–Mn–In

В. В. Кокорин, В. В. Коледов*, В. Г. Шавров*, С. М. Коноплюк, Д. А. Трояновский, А. В. Маширов*, А. М. Алиев**

*Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36^б,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН,
ул. Моховая, 11,
125009 Москва, Россия*

***Институт физики им. Х. И. Амирханова ДагНЦ РАН,
ул. М. Ярагского, 94
367003 Махачкала, Россия*

Проведены измерения физических свойств сплава с памятью формы Ni–Mn–In. Методами магнитометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что сплав Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7} при охлаждении испытывает мартенситное превращение, которое сопровождается изменением магнитного состояния сплава. Ферромагнитный аустенит переходит в неферромагнитный мартенсит. Температура превращения при увеличении поля снижается на $\approx 0,9$ К/кЭ. Установлено, что отжиг при 1023 К в течение 50 часов приводит к уменьшению ширины (примерно в два раза) температурного гистерезиса мартенситного превращения. Адиабатическое изменение температуры образца при его намагничивании в поле 18 кЭ описывается кривой с минимумами при температуре мартенситного превращения и максимумами при температуре Кюри аустенита (T_C). Повторные циклы мартенситных превращений приводят к увеличению электросопротивления мартенситной и аустенитной фаз, что свидетельствует об увеличении плотности дислокаций в сплаве, испытывавшем повторные мартенситные превращения. Таким образом, рассматриваемый сплав в процессе его использования для магнитного охлаждения будет подвергаться фазовому наклёпу, что может привести к его функциональной деградации.

Виконано вимірювання фізичних властивостей стопу з пам'яттю форми Ni–Mn–In. Методами магнетометрії та диференційної сканувальної калориметрії встановлено, що стоп Ni_{45,4}Mn_{40,9}In_{13,7} при охолодженні зазнає

мартенситного перетворення, яке супроводжується зміною магнетного стану стопу. Ферромагнетний аустеніт перетворюється в неферромагнетний мартенсит. Температура перетворення при зростанні поля знижується на $\approx 0,9$ К/кЕ. Встановлено, що відпал при 1023 К впродовж 50 годин призводить до зменшення ширини (приблизно в два рази) температурного гістерезису мартенситного перетворення. Адіабатична зміна температури зразка при його намагнічуванні в полі 18 кЕ описується кривою з мінімумами при температурі мартенситного перетворення і максимумами при температурі Кюрі аустеніту (T_C). Повторні цикли мартенситних перетворень призводять до збільшення електроопору мартенситної й аустенітної фаз, що свідчить про збільшення густини дислокацій у стопі, що зазнав повторних мартенситних перетворень. Таким чином, стоп, який досліджувався, в процесі його використання для магнетного охолодження буде зазнавати фазового наклепу, що може призвести до його функціональної деградації.

Physical properties of the shape memory Ni–Mn–In alloy are measured. Magnetometry and calorimetry show that the $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{40.9}\text{In}_{13.7}$ alloy undergoes martensitic transformation accompanied by change of magnetic state during the cooling. Ferromagnetic austenite transforms into nonferromagnetic martensite. Characteristic temperature decreases by ≈ 0.9 K/kOe under magnetic field increasing. As found, the annealing at 1023 K for 50 hours leads to twofold decreasing of the width of temperature hysteresis of the martensitic transformation. Adiabatic change of the sample temperature in magnetic field of 18 kOe is described by the curve with the minima at martensitic-transformation temperature and the maxima at T_C —austenite Curie temperature. Repeated cycles of martensitic transformations lead to increase in resistivity of martensitic and austenitic phases that indicates the increase of dislocation density in alloy subjected to repeated martensitic transformations. Hence, studied samples will undergo phase hardening, which can result in their functional degradation.

Ключевые слова: метамагнитное превращение, мартенситное превращение, фазовый наклеп, характеристические температуры, уравнение Клапейрона–Клаузиуса.

(Получено 18 апреля 2013 г.)

1. ВСТУПЛЕНИЕ

Сплавы системы Ni–Mn–In рассматриваются в литературе [1] как возможный материал для рабочего тела магнитных холодильников. Благоприятным фактором при этом является значительная величина изменения магнитного момента при мартенситном превращении (в отличие от сплава Ni–Mn–Ga [1]), что в свою очередь приводит к существенной зависимости температуры превращения от величины магнитного поля. Магнитное охлаждение может быть реализовано за счет использования теплового эффекта мартенситного

превращения. С учетом того, что при охлаждении рассматриваемого сплава ферромагнитный аустенит превращается в мартенситную фазу с практически нулевой намагниченностью, приложение достаточно сильного магнитного поля при температуре, соответствующей мартенситной фазе, индуцирует превращение мартенсита в аустенит. Этот фазовый переход сопровождается поглощением тепла, что может быть использовано для охлаждения рабочей камеры холодильника. При этом в процессе функционирования используемый сплав будет многократно проходить температурный интервал мартенситного превращения. Как известно, повторные мартенситные превращения могут приводить к накоплению дефектов кристаллического строения в аустенитной фазе. Это явление получило название — фазовый наклеп.

В сплавах железа фазовый наклеп приводит к существенному изменению структуры и механических свойств [2]. При мартенситном превращении осуществляется деформация решетки, которая имеет сдвиговую и дилатационную части. При этом сдвиговая часть ответственна за деформацию формы превращенной области, а дилатационная определяет изменение объема. Различие удельных объемов низко- и высокотемпературной фаз является основной причиной увеличения плотности дислокаций при фазовом наклепе. Изменение объема при мартенситном превращении сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{15}$ составляет $\Delta V/V = 0,6\%$, а для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ $\Delta V/V = 0,3\%$ [3].

Такое изменение объема может привести к генерации дислокаций в процессе роста мартенситных кристаллов в исследуемом сплаве $\text{Ni}_{45,4}\text{Mn}_{40,9}\text{In}_{13,7}$. В настоящей работе исследуется влияние повторных циклов нагрев–охлаждение на электросопротивление сплава Ni–Mn–In. При этом подразумевается, что накопление дефектов решетки может привести к изменению электросопротивления мартенситной и аустенитной фаз.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования был выбран сплав $\text{Ni}_{45,4}\text{Mn}_{40,9}\text{In}_{13,7}$. Для выплавки сплава использовались порошки металлов Ni, Mn и In (чистота — 99,99%). Плавка спрессованного образца производилась в дуговой печи в атмосфере аргона. Производилось четыре переплава. Гомогенизация проводилась при 1173 К в течение 48 часов в вакуумной печи. Образцы охлаждались вместе с печью. Отожженные образцы разрезались на пластины толщиной 1 мм на электроискровом станке.

Элементный химический состав исследуемого образца $\text{Ni}_{45,4}\text{Mn}_{40,9}\text{In}_{13,7}$ определялся при помощи метода дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (wavelength disper-

sive X-ray spectroscopy—WDX), первоначальная навеска образца имела концентрацию компонентов $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$.

Отожженные образцы использовались для получения температурных зависимостей намагниченности с использованием вибрационного магнитометра в диапазоне температур $T = 50\text{--}400\text{ К}$, а также для определения характерных температур мартенситного перехода методом дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне температур $T = 150\text{--}300\text{ К}$.

С целью уменьшения ширины температурного гистерезиса мартенситного превращения проводился дополнительный отжиг при 1023 К в течение 50 часов. Отжиг при 1023 К предположительно увеличивает степень атомного дальнего порядка в аустените избранного сплава, что приводит к уменьшению ширины температурного гистерезиса мартенситного превращения по аналогии со сплавом Ni-Mn-Ga [4]. Циклическое изменение температуры производилось в интервале $T = 77\text{--}400\text{ К}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы, испытавшие отжиг при 1173 К , были использованы для измерений температурных зависимостей намагниченности (рис. 1) и теплоемкости, определенной с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2), а также изменения температуры

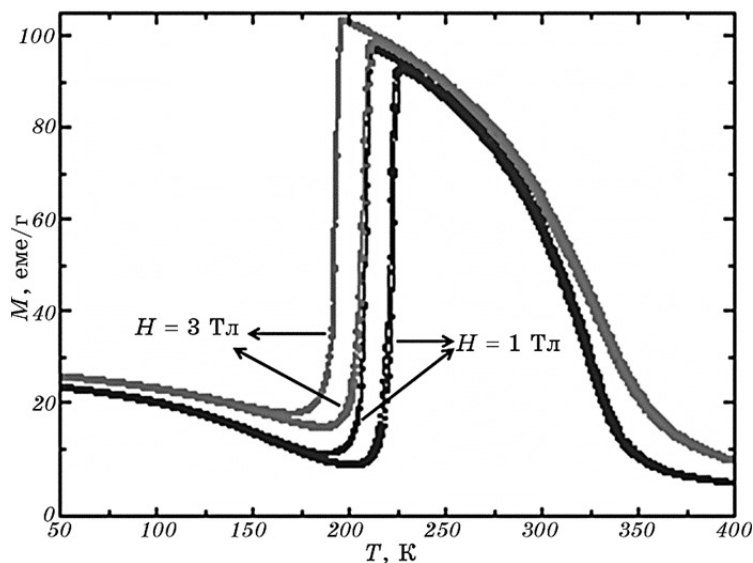


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $\text{Ni}_{45,4}\text{Mn}_{40,9}\text{In}_{13,7}$ -сплава, полученные в полях $H = 10\text{ кЭ}$ и 30 кЭ .

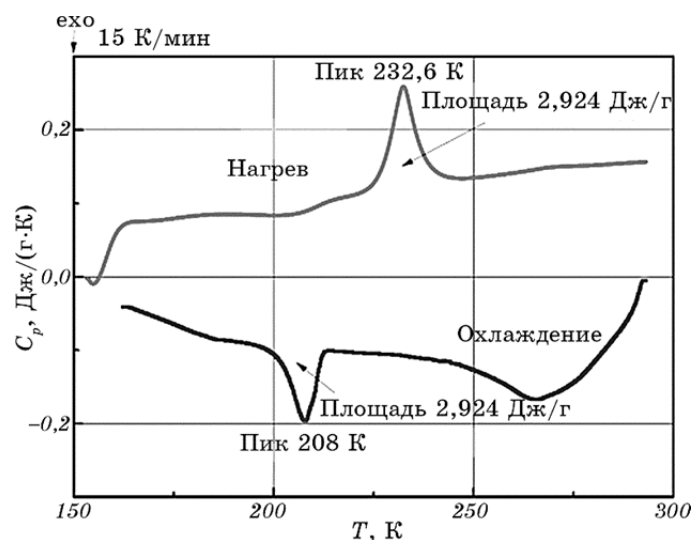


Рис. 2. Зависимости теплоемкости от температуры, определенные методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

за счет магнетокалорического эффекта при увеличении магнитного поля до $H = 18 \text{ кЭ}$ (рис. 3).

Приведенные зависимости демонстрируют типичные черты сплава Ni–Mn–In, ранее описанные в литературе [5]. При $T = 320 \text{ К}$ происходит ферромагнитное упорядочение. При дальнейшем охлаждении наблюдается мартенситное превращение. При этом ферромагнитный аустенит переходит в мартенсит с малой намагниченностью. Магнитное состояние мартенсита может быть описано, как система с конкурирующими обменными взаимодействиями, которые определяются расстояниями между атомами Mn. При мартенситном превращении удельный объем уменьшается [3], следовательно, средняя дистанция между атомами Mn сокращается, что приводит к тому, что в системе начинают превалировать антиферромагнитные взаимодействия между магнитными моментами Mn.

При увеличении поля происходит понижение температуры перехода T_M , что находится в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса $dT_M/dH = \Delta M/\Delta S$, где $\Delta M, \Delta S$ — изменение при мартенситном превращении магнитного момента и энтропии соответственно. Это уравнение описывает изменение характеристических температур превращения в зависимости от значения поля H . Согласно рис. 1 $dT/dH < 0$, что соответствует отрицательному знаку $\Delta M = M_M - M_A$, где M_M и M_A — магнитные моменты мартенситной и аустенитной фаз. В случае приложения магнитного поля в мартенситном состоянии при температуре, близкой к M_f (M_f — температура конца мартенситного превращения), может быть вызвано обрат-

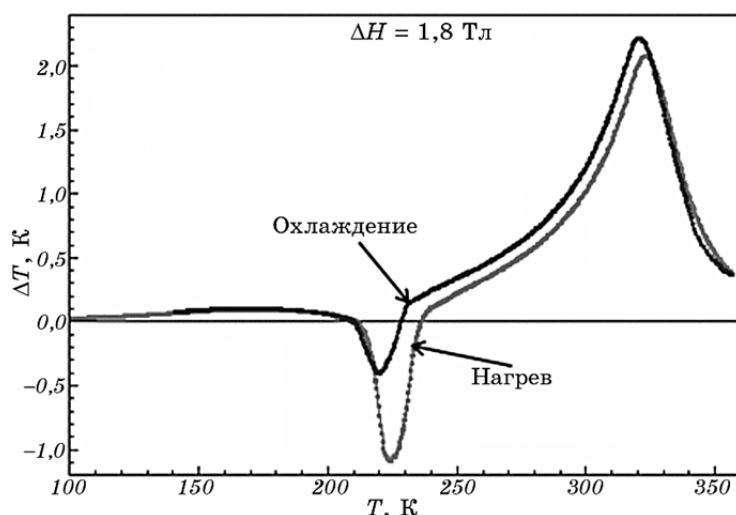


Рис. 3. Изменение температуры образца при адиабатическом намагничивании при разных температурах в поле 1,8 Тл.

ное мартенситное превращение, т.е. неферромагнитный мартенсит превратится в ферромагнитный аустенит. Это явление, при котором наблюдается переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное под влиянием магнитного поля, называется метамагнетизмом. В этом случае можно наблюдать восстановление формы образца, деформированного в мартенситном состоянии под влиянием магнитного поля при постоянной температуре. Согласно рис. 1 мартенситное превращение сопровождается снижением удельной намагниченности на $\Delta M \approx 90$ эме/г. Учитывая, что мартенситное превращение может быть индуцировано также приложением механических напряжений, появляется возможность преобразования механических вибраций в осцилляции магнитного момента.

На рисунке 3 показана зависимость изменения температуры образца ΔT за счет магнетокалорического эффекта при включении поля $H = 18$ кЭ. Наблюдается максимум функции $\Delta T(T)$ при температуре Кюри образца $T_C \approx 320$ К. Природа тепловыделения при намагничивании ферромагнетиков описана в литературе (см., например, [6]). Она связана с изменениями энтропии спиновой системы при намагничивании. В нашем случае наблюдается также минимум $\Delta T(T)$ при температуре $T \approx 230$ К, которая совпадает с температурой мартенситного превращения, т.е. наблюдается поглощение тепла при намагничивании. Больше теплопоглощение наблюдается в процессе нагрева образца. Причем минимальные значения ΔT при нагреве и охлаждении наблюдаются при несколько различных температурах. Эти различия обусловлены наличием температурного

гистерезиса мартенситного превращения. Так как в данном случае при возрастании магнитного поля индуцируется переход мартенсита в аустенит, что сопровождается поглощением тепла, то температура минимума кривой $\Delta T(T)$, соответствующей нагреву образца, превышает температуру минимума кривой $\Delta T(T)$, которая описывает охлаждение образца. Используемое поле $H = 1,8$ Тл индуцирует частичный переход мартенсита в аустенит, так как смещение мартенситной точки под влиянием этого поля не превышает ширины температурного гистерезиса превращения. Это обстоятельство объясняет различную глубину минимумов на рис. 3. Полное превращение можно реализовать, увеличив намагничивающее поле, или путем термообработки, уменьшив ширину температурного гистерезиса.

В работе [4] сужение температурного гистерезиса мартенситного превращения было достигнуто в сплаве Ni–Mn–Ga, который может считаться аналогом сплава Ni–Mn–In, рассматриваемого в данной работе. Существенное уменьшение ширины петли гистерезиса наблюдалось после длительного отжига при 1023 К. Такой отжиг способствует установлению большей степени атомного дальнего порядка в высокотемпературной фазе. Сплав Ni–Mn–In также был отожжен при 1023 К 50 часов дополнительно к гомогенизирующему отжигу при 1173 К, который длился 48 часов. Дополнительно отожженные образцы были использованы для изучения температурных зависимостей электросопротивления $\rho(T)$.

На рисунке 4 приведены зависимости $\rho(T)$ образца, исследуемого сплава после различного количества циклов (нагрев до 423 К с последующим охлаждением до температуры кипения жидкого азота). В результате такого циклирования образец испытывал повторные мартенситные превращения. Согласно данным рис. 4 ширина термического гистерезиса не меняется при увеличении числа циклов. Но ширина петли гистерезиса образца отожженного дополнительно при 1023 К, примерно в два раза меньше, чем у образца, отожженного только при 1173 К. Согласно рис. 4 увеличение числа циклов до 1000 сопровождается ростом электросопротивления более чем в два раза как аустенитной, так и мартенситной фаз. Причем различие в уровнях электросопротивления между аустенитом и мартенситом возрастает по мере увеличения числа циклов.

Рисунок 5 демонстрирует влияние магнитного поля на электросопротивление образца, испытывавшего 1000 циклов прямого и обратного мартенситных превращений. Под влиянием поля $H = 1,1$ Тл температуры прямого и обратного превращений снижаются, так как и для исходного образца (см. рис. 1).

Таким образом, исследуемый сплав демонстрирует изменение своего состояния под влиянием циклических мартенситных превращений. Рост электросопротивления может быть связан с возрас-

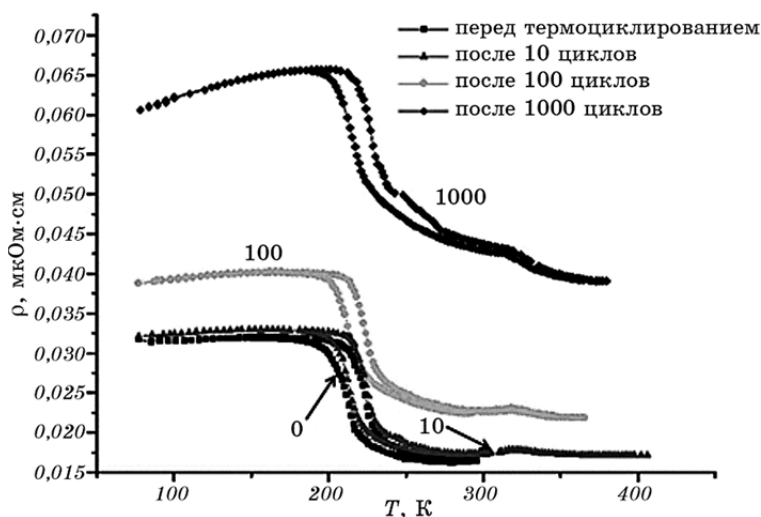


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления $\text{Ni}_{45,4}\text{Mn}_{40,9}\text{In}_{13,7}$ сплава после различного числа циклов прямого и обратного мартенситных превращений.

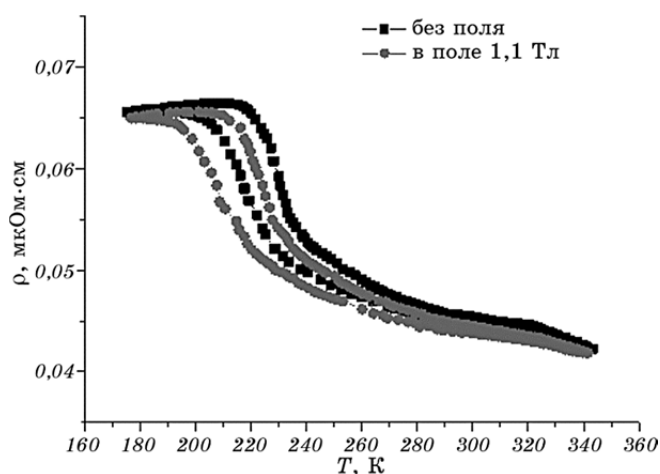


Рис. 5. Температурные зависимости электросопротивления образца сплава Ni-Mn-In , измеренные при двух значениях магнитного поля $H \cong 0$ и $H = 11$ кЭ. Предварительно образец испытал 1000 циклов прямого и обратного мартенситных превращений. Левые ветви петель соответствуют охлаждению.

танием плотности дислокаций в обеих фазах.

Различия удельных объемов мартенсита и аустенита приводит к генерации дислокаций при росте мартенситных кристаллов, анало-

гично тому, как это происходит в сплавах на основе Fe, где это явление получило название фазовый наклеп. Действительно, в сплавах Ni–Mn–In относительное изменение объема при мартенситном превращении $\Delta V/V$ может достигать значения 0,6% [3]. Это обстоятельство следует учитывать при использовании этих сплавов в качестве магнетокалорических материалов [1].

Ранее в работах [7, 8] было отмечено необратимое изменение свойств сплавов Ni–Mn–Ga и Ni–Mn–Sn–Co при циклическом приложении магнитного поля, с величиной достаточной для того, чтобы вызвать магнитоиндуцированное мартенситное превращение. С учетом результатов настоящей работы эти изменения можно объяснить фазовым наклепом. Очевидно, что многократные мартенситные превращения могут привести к функциональной деградации материала. Для восстановления магнетокалорических свойств может быть предусмотрена возможность высокотемпературного отжига, в результате которого плотность дислокаций будет снижена.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, сплав Ni–Mn–In избранного состава обладает набором свойств, которые позволяют рассматривать его в качестве магнетокалорического материала. Тепловой эффект индуцированного полем мартенситного превращения может быть использован для магнитного охлаждения.

Циклические мартенситные превращения, вызванные циклическими изменениями температуры, приводят к росту электросопротивления мартенситной и аустенитной фаз, что обусловлено размножением дислокаций в результате фазового наклепа.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-08-01043, № 12-07-00656 и гранта ДФФД Украины № Ф53.2/075.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J-D. Moore, and O. Gutfleisch, *Nature Mater.*, **11**: 620 (2012).
2. В. В. Сагарадзе, А. И. Уваров, *Упрочнение аустенитных сталей* (Москва: Наука: 1989).
3. L. Macosa, X. Moysa, A. Planes, O. Gutfleisch, J. Lyubina, M. Barrio, J. L. Tamarit, S. Aksoy, T. Krenke, and M. Acet, *Appl. Phys. Lett.*, **92**: 012515 (2008).
4. V. V. Kokorin, S. M. Konoplyuk, A. E. Perekos, and Yu. S. Semenova, *ЖМММ*, **321**: 782 (2009).
5. R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, T. Kanomata, and K. Ishida, *Nature*, **439**: 957 (2006).
6. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
7. V. V. Khovaylo, K. P. Skokov, Yu. S. Koshkid'ko, V. V. Koledov, V. G.

- Shavrov, V. D. Buchelnikov, S. V. Taskaev, H. Miki, T. Takagi, and A. N. Vasiliev, *Phys. Rev. B*, **78**: 060403 (2008).
8. V. V. Khovaylo, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, R. Kainuma, and T. Kanomata, *Appl. Phys. Lett.*, **97**: 052503 (2010).