

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.24'74'871:620.181

МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА
ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ НИКЕЛЯ КОБАЛЬТОМ

© 2022 г. Ю. В. Калетина^{а, *}, Е. Г. Герасимов^{а, б}, А. Ю. Калетин^{а, б}, В. А. Казанцев^а

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 09.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Исследованы структурные и магнитные фазовые превращения в сплавах $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ и $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ методами магнитометрии, дилатометрии и структурного анализа. Определены температуры структурного и магнитного переходов в сплаве $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$. Показано, что легирование кобальтом существенно увеличивает разность между температурой мартенситного превращения и температурой Кюри. Установлено, что мартенситное превращение в сплаве сопровождается большими скачками на температурных зависимостях линейного теплового расширения.

Ключевые слова: мартенситное превращение, сплавы Ni–Mn–In, магнитный переход, структура, мартенсит

DOI: 10.31857/S0015323022601039

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и изыскание новых оптимальных составов сплавов Гейслера связаны с перспективами их практического использования в рабочих элементах сенсорных, силовых и других высокотехнологичных устройств, а также в качестве магнитных датчиков и исполнительных механизмов [1, 2]. Такие сплавы обладают повышенной чувствительностью к изменению температуры, механического и магнитного воздействий.

В последнее десятилетие широко исследовали структурные превращения и функциональные характеристики сплавов Гейслера типа Ni_2MnGa [3–9]. В настоящее время повышенный интерес вызывают новые сплавы, не содержащие галлий, на основе Ni–Mn–Z (Z = In, Sn, Sb). В работах [6, 10] и наших исследованиях [11] показано, что в таких сплавах существуют широкие области концентраций, где наблюдается магнитное упорядочение и мартенситные превращения. Кроме того, мартенсит некоторых сплавов на основе Ni–Mn–In или Ni–Mn–Sn является парамагнитным или антиферромагнитным [6, 12–14]. В этих сплавах может быть реализовано индуцированное магнитным полем мартенситное превращение [11, 15]. Обратимые мартенситные превращения в сплавах Гейслера определяют их функциональные термоупругие и магнитоупругие свойства.

Сплавы на основе Ni–Co–Mn–In относятся к новому классу интеллектуальных материалов, сочетающих свойства ферромагнетиков с бездиффузионным мартенситным превращением. Фазовые превращения, вызванные воздействиями температуры, различных внешних нагрузок и магнитных полей сопровождаются проявлением эффекта памяти формы, магнитокалорического эффекта (МКЭ), большим магнитосопротивлением [2–4]. Существенное влияние кобальта на магнитные свойства сплавов Ni–Mn–X (X = In, Sn, Sb) было выявлено в работах [16–19]. Небольшое количество атомов кобальта, замещающих атомы никеля, приводит к возникновению стабильной антиферромагнитной фазы в мартенситном состоянии и смещению температуры метамгнитоструктурного перехода ферромагнитного аустенита в антиферромагнитный мартенсит под действием внешнего магнитного поля в область низких температур. Введение кобальта в качестве легирующего элемента определяется необходимостью повышения магнитного момента аустенитной фазы для увеличения магнитокалорического эффекта. В работе [20] в сплаве $Ni_{45}Mn_{36.5}Co_5In_{13.5}$ прямым методом был измерен магнитокалорический эффект и показано, что значительный МКЭ наблюдается в области метамгнитоструктурного фазового перехода. Исследования четырехкомпонентных сплавов Ni–Co–Mn–Z демонстрируют

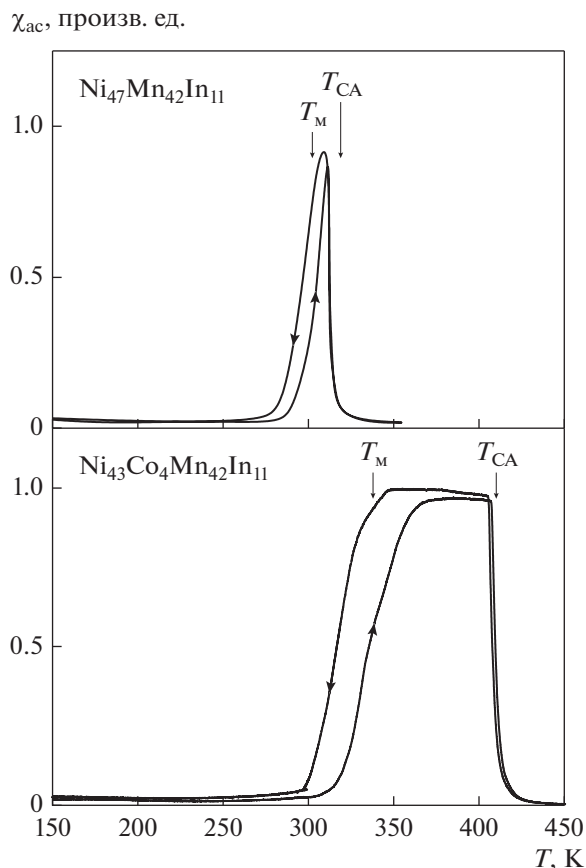


Рис. 1. Температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости χ_{ac} для сплавов $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ и $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ при нагреве и охлаждении (направление изменения температуры показано стрелками на кривых).

гигантский обратный магнитокалорический эффект [21–28], и их можно рассматривать в качестве перспективных материалов в технологии магнитного охлаждения.

Критические температуры фазовых переходов очень чувствительны к составу и могут значительно изменяться при замещении атомов никеля атомами кобальта. В связи с этим исследования влияния легирующих элементов на структурно-фазовые и магнитные переходы представляются актуальными. Объектом исследования в настоящей работе являются магнитоупорядоченные сплавы Гейслера на основе Ni–Mn–In и Ni–Co–Mn–In. Цель работы – исследовать влияние частичного замещения никеля кобальтом на фазовые магнитные и структурные переходы в сплавах.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были выбраны сплавы $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ и $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$. Сплав $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$

был получен методом электродуговой плавки, сплав $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ – методом индукционной плавки в атмосфере аргона. После выплавки их гомогенизировали в вакууме при температуре 1173 К в течение длительного времени с последующей закалкой в воду, а затем вырезали образцы для структурных исследований и магнитных измерений.

Структурные исследования выполнены на оптическом микроскопе “Neophot-30” на шлифах после травления и на сканирующем электронном микроскопе “Quanta-200” с локальным микро-рентгеноспектральным анализом. Использовали оборудование отдела электронной микроскопии ЦКП “Испытательного центра нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Дилатометрические измерения проведены на образцах размером $5 \times 5 \times 5$ мм на дилатометре DL-1500RHP в интервале температур от 80 до 400 К при скорости нагрева 2 К/мин в атмосфере гелия.

Измерения амплитудной магнитной восприимчивости χ_{ac} проведены методом скомпенсированного трансформатора в диапазоне температур 78–350 К в переменном магнитном поле, синусоидально изменяющемся с частотой 80 Гц и амплитудой 4 Э. Магнитные измерения выполнены в секторе импульсных магнитных полей ИФМ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ сплавов $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ и $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$, измеренные при нагреве и охлаждении, представлены на рис. 1. Отчетливо видны аномалии при критических температурах, связанные с существованием структурных и магнитных фазовых превращений. Рентгеноструктурные исследования показали, что в высокотемпературной области исследуемые сплавы находятся в аустенитном состоянии и имеют кубическую кристаллическую решетку, упорядоченную по типу $L2_1$ -фазы [29]. При охлаждении в сплавах сначала наблюдается магнитный переход в аустенитной фазе. При температуре Кюри (T_{CA}) наблюдается ферромагнитное упорядочение в аустените в обоих сплавах. В сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ температура Кюри аустенита 310 К, в сплаве $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$ – 408 К. При дальнейшем охлаждении происходит мартенситное превращение, сопровождающееся перестройкой кристаллической решетки. Температуры мартенситного превращения (T_M) соответственно составили 300 К для $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$, 325 К – для $Ni_{43}Co_4Mn_{42}In_{11}$.

Для сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ температуры магнитного и структурного превращений близки друг другу и находятся в районе комнатной температуры (300–310 К). Для сплава $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ температуры T_M и T_{CA} существенно различаются. Легирование кобальтом заметно увеличивает разность между температурой мартенситного превращения и температурой Кюри $\Delta T = T_{CA} - T_M$. Так, в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ ΔT составляет 10 К, а в сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ – 83 К. В сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ мартенситный переход растянут, гистерезис составляет 37 К. Температурный гистерезис мартенситного превращения в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ – 11 К.

Зависимость коэффициента линейного расширения (КТР) сплава $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ от температуры при нагреве и охлаждении показана на рис. 2. На температурной зависимости КТР $\alpha(T)$ при нагреве отчетливо наблюдаются два пика при $T = 347$ и $T = 356$ К. В области критических температур магнитного фазового перехода на температурной зависимости КТР $\alpha(T)$ также существует аномалия, но значительно меньшая по величине. Наличие пиков на кривых (рис. 2) позволяет сделать предположение о том, что в исследуемом сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ могут наблюдаться различные морфологические и ориентационные типы мартенсита. Это подтверждают структурные исследования.

Структура сплава $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига показана на рис. 3. На поверхности шлифов хорошо выявляется мартенситный рельеф, который представляет собой полосы, сформированные из тонких мартенситных кристаллов с параллельными гранями, а также из кристаллов мартенсита клиновидной формы (рис. 3а, 3б). В структуре сплава $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ присутствует тонкопластинчатый мартенсит в виде тонких протяженных кристаллов, которые сгруппированы в пакеты. Мартенситные пакеты разориентированы друг относительно друга на определенный угол. В структуре наблюдаются растущие клиновидные мартенситные кристаллы с заостренными концами (рис. 3б), а также встречаются отдельные кристаллы линзовидной формы. На рис. 3б хорошо видна внутренняя структура мартенсита, состоящая из двойников.

Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры сплава $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ представлено на рис. 3в. Образующаяся мартенситная фаза упорядочена. Кристаллографические особенности структуры мартенсита в четырехкомпонентном сплаве Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ подробно рассмотрены нами в работе [30]. Было показано, что после отжига сплав имеет морфологически сложную мартенситную структуру, идентификация ко-

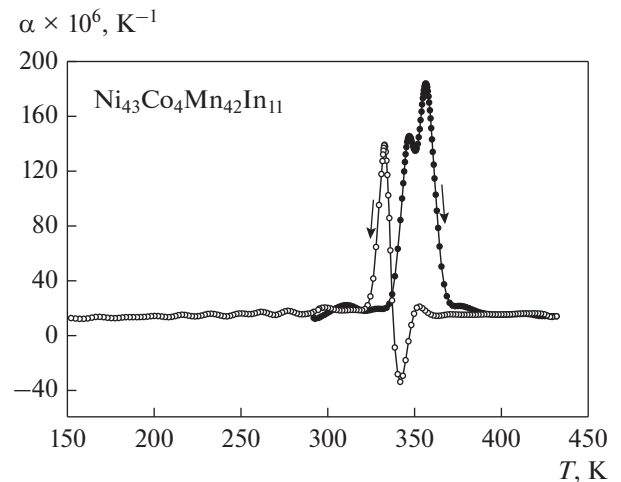


Рис. 2. Зависимость коэффициента линейного расширения от температуры при нагреве (закрытые символы) и охлаждении (открытые символы) сплава $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$.

торой затруднена. Проведенный нами кристаллографический анализ тонкой структуры сплава $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига показал, что при охлаждении наблюдается прямое мартенситное превращение с образованием модулированного мартенсита $14M$, имеющего пластинчатую структуру, состоящую из тонких параллельных пластин, ориентированных по плоскостям (001) [30]. Было установлено что исходная аустенитная фаза $L2_1$ с учетом превращения $L2_1 \rightarrow 14M$ связана с мартенситом ориентационными соотношениями:

$$(110)_{L2_1} \parallel (001)_{14M}, [\bar{1}10]_{L2_1} \parallel [100]_{14M}.$$

Однако кроме мартенсита $14M$ в сплаве образуется другой тип мартенсита, а именно, мартенсит с внутренне двойникованной структурой, которая принципиально отличается от структуры модулированного мартенсита $14M$ иной габитусной плоскостью. Для двойникованного мартенсита в координатах двух фаз были определены индексы общего полюса, возможно, близкого к габитусной плоскости, которые составляют соотношение: $(\bar{1}12)_{L2_1} \parallel (\bar{2}23)_{14M}$.

Ранее в работах [29, 31, 32] нами было установлено, что в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ при охлаждении мартенситное превращение идет с образованием модулированного мартенсита $14M$, на фоне аустенитной матрицы $L2_1$ фазы хорошо выявляются кристаллы модулированного мартенсита. Замещение атомов никеля атомами кобальта в системе Ni–Mn–In приводит к образованию, помимо модулированного $14M$ мартенсита, иного морфологического вида – двойникованного мартенсита.

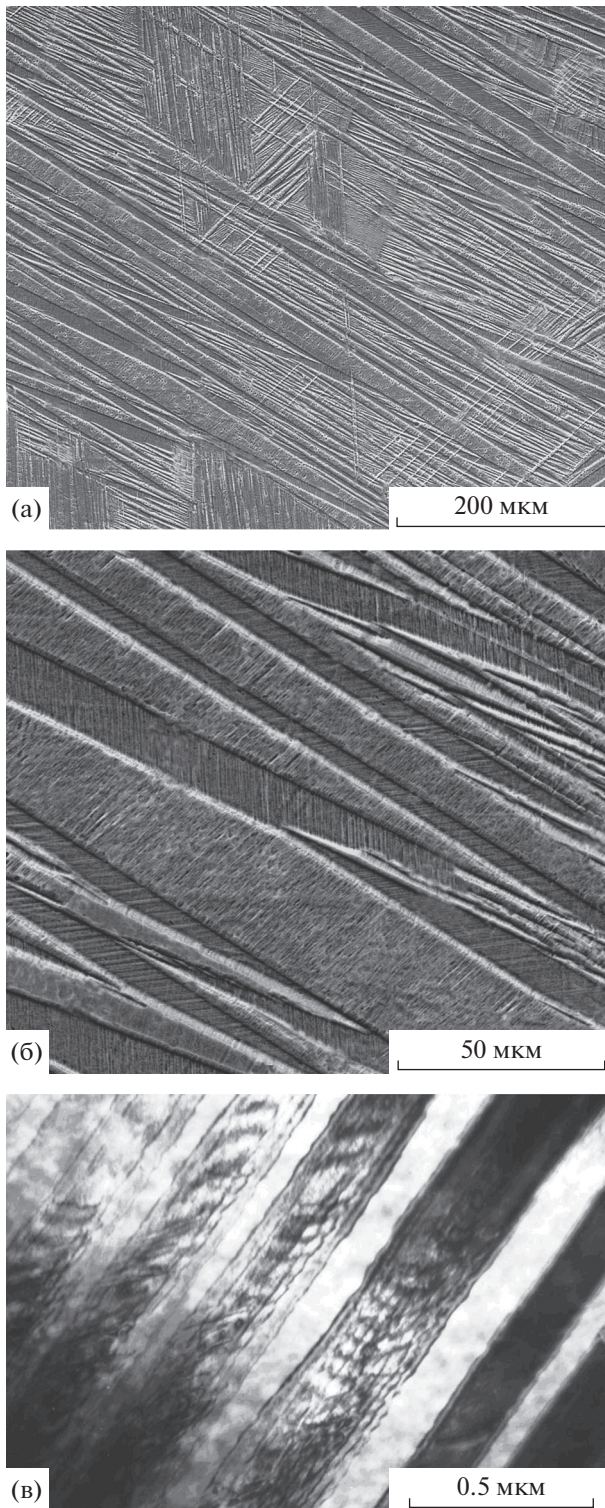


Рис. 3. Микроструктура сплава $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением методов структурного анализа, дилатометрии и магнитометрии исследованы

структурные и магнитные фазовые переходы в сплавах $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ и $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$.

Показано, что в сплаве $\text{Ni}_{43}\text{Co}_4\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ при охлаждении в аустенитной фазе при $T = 408$ К наблюдается ферромагнитное превращение, затем при $T = 325$ К происходит мартенситное превращение ферромагнитной аустенитной фазы в очень слабо магнитную мартенситную фазу, сопровождающееся скачкообразным изменением коэффициента линейного расширения α , достигающим $\alpha \approx 140 \times 10^6$ град $^{-1}$.

Установлено, что частичное замещение атомов никеля кобальтом в системе Ni–Mn–In приводит к существенному повышению температуры как магнитного, так и мартенситного превращения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (темы “Структура” г.р. № 122021000033-2, “Давление” г.р. № 122021000032-5) при частичной поддержке РФФИ (проект № 20-03-00056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ullakko K., Huang J.K., Kantner C., OHandley R.C., Kokorin V.V. Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P. 1966.
2. 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.
3. Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В., Ховайло В.В., Таскаев С.В., Шаверов В.Г. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства // *УФН.* 2006. Т. 176. № 8. С. 900–906.
4. Счастливец В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А. Мартенситное превращение в магнитном поле. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 322 с.
5. Коуров Н.И., Королев А.В., Пушин В.Г., Коледов В.В., Шаверов В.Г., Ховайло В.В. Электрические и магнитные свойства быстрозакаленного сплава $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ с эффектом памяти формы // *ФММ.* 2005. Т. 99. № 4. С. 38–44.
6. Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Казанцев В.А., Марченкова Е.Б., Уксусников А.Н. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства сплава $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ // *ФММ.* 2007. Т. 103. № 3. С. 280–287.
7. Marioni M.A., O’Handley R.C., Allen S.M., Hall S.R., Paul D.I., Richard M.L., Feuchtwanger J., Peterson B.W., Chambers J.M., Techapiesancharoenkij R. The ferromagnetic shape-memory effect in Ni–Mn–Ga // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. V. 290–291. P. 35–41.
8. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Manosa L., Planes A., Suard E., Ouladdiaf B. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni–Mn–In // *Phys. Rev. B.* 2007. 75. P. 104414-6.
9. Planes A., Manosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferro-

- magnetic Heusler alloys // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21. P. 233201–29.
10. *Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V.* Magnetocaloric Effect in Ni–Mn–X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler Alloys // *Phys. Met. Metal.* 2011. V. 112. № 7. P. 633–665.
 11. *Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г.* Мартенситные превращения и магнитные свойства в нестехиометрических сплавах Ni–Mn–In // *ФТТ*. 2014. № 8. С. 1583–1588.
 12. *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. V. 19. P. 983–998.
 13. *Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa L., Planes A.* Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys // *Nature Mater.* 2005. V. 4. P. 450–454.
 14. *Счастливец В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А., Казанцев В.А.* Мартенситные и магнитные превращения в сплавах системы Ni–Mn–In // *ФММ*. 2011. Т. 112. № 1. С. 64–74.
 15. *Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Счастливец В.М., Фокина Е.А., Терентьев П.Б.* Индуцированные магнитным полем мартенситные превращения в сплавах $Ni_{47-x}Mn_{42+x}In_{11}$ ($0 \leq x \leq 2$) // *ФММ*. 2013. Т. 114. № 10. С. 911–918.
 16. *Kainuma R., Imaho Y., Ito W., Sutou Y., Morito H., Okamoto S., Kitakami O., Oikawa K., Fujita A., Kanomata T., Ishida K.* Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation // *Nature* 2006. V. 439. P. 957–960.
 17. *Kainuma R., Imano Y., Ito W., Morito H., Sutou Y., Oikawa K., Fujita A., Ishida K.* Metamagnetic shape memory effect in a Heusler type $Ni_{43}Co_7Mn_{39}Sn_{11}$ crystalline alloy // *J. Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 192513.
 18. *Yu S.Y., Ma L., Liu G.D., Liu Z.H., Chen J.L., Cao Z.X., Wu G.H., Zhang B., Zhang X.X.* Magnetic field-induced martensitic transformation and large magnetoresistance in NiCoMnSb alloys // *J. Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 242501.
 19. *Nayak A.K., Suresh K.G., Nigam A.K.* Observation of enhanced exchange bias behaviour in NiCoMnSb Heusler alloys // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 115004–5.
 20. *Buchelnikov V.D., Taskaev S.V., Drobosyuk M.O., Sokolovskiy V.V., Koledov V.V., Khovaylo V.V., Shavrov V.G., Fediy A.A.* Magnetocaloric effect in Ni–Mn–Ga and Ni–Co–Mn–In Heusler alloys // *In Abstracts of MRS Fall Meeting (Boston, USA, 2009. P. 92–99).*
 21. *Modak R., Raja M.M., Srinivasan A.* Enhanced magnetocaloric effect upon Co substitution in Ni–Mn–Sn thin films // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 448. P. 146–152.
 22. *Huang L., Cong D.Y., Suo H.L., Wang Y.D.* Giant magnetic refrigeration capacity near room temperature in $Ni_{40}Co_{10}Mn_{40}Sn_{10}$ multifunctional alloy // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 132407.
 23. *Chen L., Hu F.X., Wang J., Bao L.F., Sun J.R., Shen B.G., Yin J.H., Pan L.Q.* Magnetoresistance and magnetocaloric properties involving strong metamagnetic behavior in Fe-doped $Ni_{45}(Co_{1-x}Fe_x)_5Mn_{36.6}In_{13.4}$ alloys // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 12401.
 24. *Fabbrici S., Kamarad J., Arnold Z., Casoli F., Paoluzi A., Bolzoni F., Cabassi R., Solzi M., Porcari G., Pernechele C., Albertini F.* From direct to inverse giant magnetocaloric effect in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 412–419.
 25. *Paramanik T., Das I.* Near room temperature giant magnetocaloric effect and giant negative magnetoresistance in Co, Ga substituted Ni–Mn–In Heusler alloy // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 654. P. 399–403.
 26. *Bruno N.M., Huang Y.J., Dennis C.L., Li J.G., Shull R.D., Ross J.H., Chumlyakov Y.I., Karaman I.* Effect of grain constraint on the field requirements for magnetocaloric effect in $Ni_{45}Co_5Mn_{40}Sn_{10}$ melt-spun ribbons // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. P. 075101.
 27. *Kihara T., Xu X., Ito W., Kainuma R., Tokunaga M.* Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. P. 214409.
 28. *Sokolovskiy V.V., Entel P., Buchelnikov V.D., Gruner M.E.* Achieving large magnetocaloric effects in Co- and Cr-substituted Heusler alloys: Predictions from first principles and Monte Carlo studies // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 91. P. 220409.
 29. *Калетина Ю.В., Фролова Н.Ю., Гундырев В.М., Калетин А.Ю.* Фазовые превращения и структура сплавов Ni–Mn–In при изменении соотношения Ni/Mn // *ФТТ*. 2016. Т. 58. Вып. 8. С. 1606–1613.
 30. *Калетина Ю.В., Кабанова И.Г., Калетин А.Ю.* Структура и кристаллографические особенности мартенсита в сплаве Ni–Co–Mn–In // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 9. С. 940–947.
 31. *Калетина Ю.В., И.Г. Кабанова, Фролова Н.Ю., Калетин А.Ю.* Кристаллографические особенности структуры мартенсита сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ // *ФТТ*. 2017. Т. 59. № 10. С. 1984–1991.
 32. *Калетина Ю.В., Кабанова И.Г., Фролова Н.Ю., Гундырев В.М., Калетин А.Ю.* Кристаллографические особенности структуры мартенсита в сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ после прямого и обратного фазового превращения // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 4. С. 402–406.