

УДК 53.091:620.1

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА

© 2024 г. А. И. Иванова^{1,*}, А. Ю. Карпенков¹, Е. М. Семенова¹, И. И. Мусабилов²,
А. Д. Васильев¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет», Тверь, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук», Уфа, Россия

* E-mail: Ivanova.AI@tversu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Исследованы магнитные свойства сплавов Гейслера состава $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$, подвергнутых все-сторонней изотермической ковке (ВИК). Установлено, что ВИК приводит к смещению температур структурного и магнитного фазовых переходов в сторону низких температур, незначительному уменьшению намагниченности и магнетокалорического эффекта, а также качественному изменению магнитной доменной структуры.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, деформация, структурный и магнитный фазовый переход, магнитная доменная структура, магнетокалорический эффект

DOI: 10.31857/S0367676524050239, EDN: QDN1KM

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники обусловлено разработкой и внедрением новых функциональных материалов. Особые функциональные ферромагнитные сплавы (сплавы Гейслера), обладающие уникальными физическими свойствами: сверхпластичностью, гигантским магнитосопротивлением, магнитострикцией и магнетокалорическим эффектом, многие годы вызывают исследовательский интерес ученых всего мира [1–5].

Применение сплавов Гейслера связано с многократными циклами нагрева и охлаждения, приводящими к возникновению внутренних напряжений, что, в свою очередь, способствует возникновению трещин и разрушает образцы. Для уменьшения внутренних напряжений применяют деформационно-термическую обработку (ДТО). Данные методы позволяют измельчить структуру сплавов и улучшить их механические свойства. Многие методы ДТО, такие как прокатка и интенсивная пластическая деформация кручением, ограничены в размерах получаемых образцов. Влияние интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением на структуру и свойства сплавов Гейслера представлено в работах [6, 7], где показано, что деформационная обработка приводит к измельчению структуры сплавов и повышению их микротвердости. Одним из наиболее практически

значимых методов ДТО является метод всесторонней изотермическойковки (ВИК), позволяющий формировать достаточно однородную микроструктуру во всем объеме сплава. Установлено, что ВИК приводит к формированию бимодальной микроструктуры [8–10]. Целью настоящей работы является исследование влияния деформационно-термической обработки методом ВИК на магнитные и магнитотепловые свойства сплавов Гейслера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплав $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$ получен методом аргоно-дуговой плавки (АДП) из Ni, Mn, Ga высокой чистоты, затем подвергнут вакуумно-индукционной переплавке (ИП) в лаборатории Института проблем сверхпластичности металлов (ИПСМ) РАН (г. Уфа). Наличие кремния (Si) в составе сплава обусловлено диффузией атомов Si в процессе вакуумной переплавки в кварцевом стакане. В качестве деформационно-термической обработки использовался метод изотермическойковки, разработанный в ИПСМ РАН, позволяющий уменьшать размер зерен до наноструктурного уровня. ВИК проводилась на машине сложного нагружения Schenck Trebel RMC100-M при температуре 700 °C и скорости деформации 0.2 мм/мин [8, 9]. Рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов проведен

на рентгеновском аппарате «ДРОН-7», в качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 0.15405$ нм). Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям в области углов $2\theta = 15\text{--}105^\circ$. Диагностика состава проводилась методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров. Количественный анализ включал в себя полнопрофильную обработку рентгеновских картин от неориентированного препарата. Характеристические температуры начала (s) и конца (f) прямого (M_s, M_f) и обратного (A_s, A_f) мартенситного превращения были измерены прецизионным методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке синхронного термического анализа NETZSCH модель STA 449 F1 Jupiter (температурный диапазон: $T_{\max} = 120^\circ\text{C}$, $T_{\min} = 35^\circ\text{C}$, скорость изменения температуры $\nu = 2^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Измерения магнитных характеристик образцов проведены методом вибрационной магнитометрии. Микроструктура и элементный химический анализ исследованы на растровом электронном микроскопе JEOL 6610 LV. Магнитная доменная структура (ДС) образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next.

Магнитокалорический эффект измерен на уникальной установке, позволяющей работать в диапазоне температур от 77 до 600 К. Источником магнитного поля с максимальной индукцией 1.85 Тл являлась система из постоянных магнитов, состоящая из двух концентрически расположенных магнитных цилиндров, каждый из которых построен по принципу дипольной Хальбах структуры. Для реализации адиабатических условий измерения магнитное поле изменялось со скоростью $0.5 \text{ Тл}\cdot\text{с}^{-1}$ [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при охлаждении сплав состава NiMn-Ga испытывает фазовый переход (ФП) 1-го рода из аустенитной кубической фазы в мартенситную тетрагональную фазу. По данным рентгеновской дифракции оба исследуемых образца при комнатной температуре имели тетрагональную решетку $I4/mmm$ (пространственная группа 139) с параметрами элементарной ячейки $a = b = 0.3852$ нм, $c = 0.6513$ нм, что хорошо согласуется с результатами работы [11]. Соотношение c/a для исследуемых сплавов составляет 1.69.

В работах [7–8] подробно описаны изменения микроструктуры сплавов Гейслера, подвергнутых всесторонней изотермической ковке: вокруг зерен в результате динамической рекристаллизации образуются мелкие зерна, возникает бимодальная структура. Подобный вид структуры может способствовать повышению термостабильности сплава в результате многократных циклов мартенситного превращения. Мартенситный рельеф формируется как в крупных, так и в мелких зернах, что свидетельствует о мартенситном превращении в деформированном сплаве.

Визуализация доменной структуры методом магнитно-силовой микроскопии позволила сделать вывод о том, что изменение микроструктуры сопровождается изменением магнитной доменной структуры. Для исходного образца ярче выражена связь мартенситной и магнитной доменной структур: каждая мартенситная пластина разделена на магнитные домены 180-градусной ориентации. В литом состоянии (исходный образец) визуализируются домены типа «елочка» с общей доменной стенкой, совпадающей с границей мартенситного двойника (рис. 1а). В деформированном состоянии после многоосной

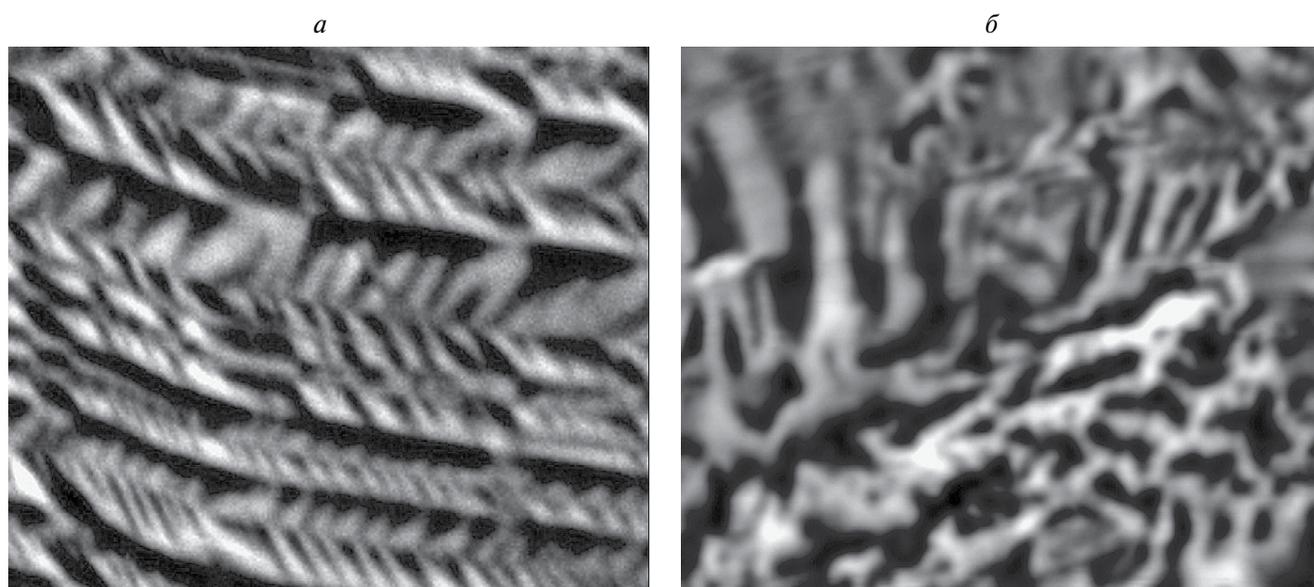


Рис. 1. Изображения доменных структур исходного (а) и деформированного (б) сплава $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$. Поле зрения 50×40 мкм.

изотермическойковки наблюдается сочетание лабиринтных доменов и дополнительных замкнутых доменов, характерное для одноосных магнетиков (рис. 1б). Доменная структура деформированного образца имеет неупорядоченную конфигурацию, соответствующую микроструктуре поликристаллического зерна. Термоупругие напряжения, вызванные деформационно-термической обработкой, приводят к появлению наведённой анизотропии, с чем и связаны изменения магнитной доменной структуры.

Одной из задач настоящего исследования явилось сравнение температур структурного и магнитного фазовых переходов. Мартенситный переход в сплавах Гейслера — это структурный фазовый переход (ФП) 1-го рода из высокосимметричной высокотемпературной фазы (аустенитной) в низкосимметричную низкотемпературную (мартенситную) фазу. В сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Ga характеристические температуры мартенситного перехода T_M и точки Кюри T_C варьируются в зависимости от стехиометрического состава. В случае $T_M < T_C$ — структурное превращение происходит в ферромагнитном состоянии; если $T_M \approx T_C$ наблюдается слияние переходов в единый магнитоструктурный ФП 1-го рода из парамагнитного аустенита в ферромагнитный мартенсит (магнитоструктурный ФП); $T_M > T_C$ — мартенситный переход осуществляется в парамагнитном состоянии при температурах значительно выше температуры ферромагнитного упорядочения [13].

На рисунке 2 представлены кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) исходного (ИП) и деформированного (ВИК) образцов сплава $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$, из которых определены соответствующие характеристические температуры: для ИП $A_S - T_1$, $A_f - T_4$, $M_s - T_5$, $M_f - T_7$; для ВИК $A_S - T_2$, $A_f - T_3$, $M_s - T_6$, $M_f - T_8$. Температуры мартенситного перехода оценивались по среднему значению прямого мартенситного превращения $T_M = (M_s + M_f)/2$. Для исходного и деформированного состояния эти значения составляют 338 К и 335 К соответственно. Таким образом, применение ВИК к исходному образцу приводит к снижению температуры мартенситного превращения на 3 К. Для исходного образца температурный гистерезис мартенситного превращения составляет 17 К ($A_f - M_s$) и 13 К ($A_s - M_f$), для ВИК — 16 К ($A_f - M_s$) и 12 К ($A_s - M_f$).

С целью изучения магнитного фазового перехода в исходном и деформированном образцах сплава $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$ применяется метод исследования температурной $\sigma(T)$ и полевой $\sigma(H)$ зависимостей

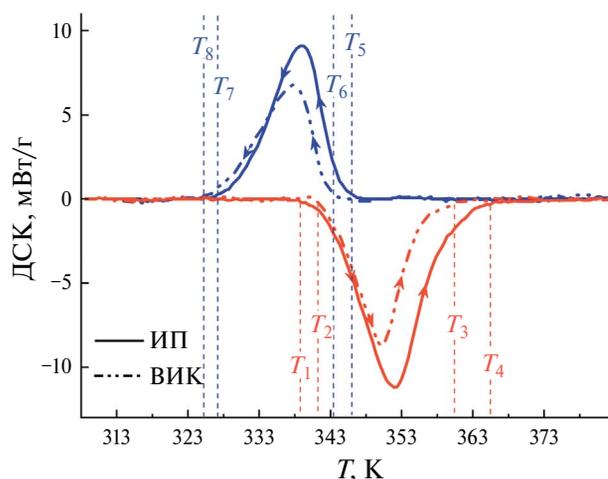


Рис. 2. Кривые ДСК исходного и деформированного образцов $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$.

удельной намагниченности с помощью вибрационного магнитометра. Производные кривых $\sigma(T)$, измеренные в низких магнитных полях ($\mu_0 H = 0.05$ Тл), позволяют определить температуры прямого (T_{ir1}) и обратного (T_{ir2}) магнитного ФП для двух сплавов.

В таблице 1 представлены значения характеристических температур, полученных методом ДСК, и температур магнитных фазовых переходов (МФП), определенных вибрационным магнитометром, для литого и деформированного кристаллов. Анализируя полученные значения температур прямого и обратного МФП, можно сделать вывод о том, что деформация методом ВИК приводит к смещению температуры МФП в сторону низких температур. Сравнивая среднюю температуру прямого мартенситного превращения T_M с температурой магнитного фазового перехода T_{ir2} , можно говорить о слиянии переходов в единый магнитоструктурный ФП 1-го рода из парамагнитного аустенита в ферромагнитный мартенсит (магнитоструктурный ФП) как для исходного, так и ВИК деформированного образцов.

Полевые зависимости удельной намагниченности $\sigma(H)$ для обоих образцов имеют обратимый характер. Из данных магнитометрии можно сделать вывод о том, что применение комбинированной деформационной обработки к исходному составу приводит к незначительному уменьшению намагниченности и размытию фазового перехода.

Метод прямого адиабатического изменения температуры ($\Delta T_{ад}$) позволяет оценить влияние

Таблица 1. Значения температур структурного и магнитного фазовых переходов исходного и деформированного образцов

Образец	A_s , К	A_f , К	M_s , К	M_f , К	T_{ir1} , К	T_{ir2} , К
ИП	342	364	347	329	346	339
ВИК	338	360	344	326	342	336

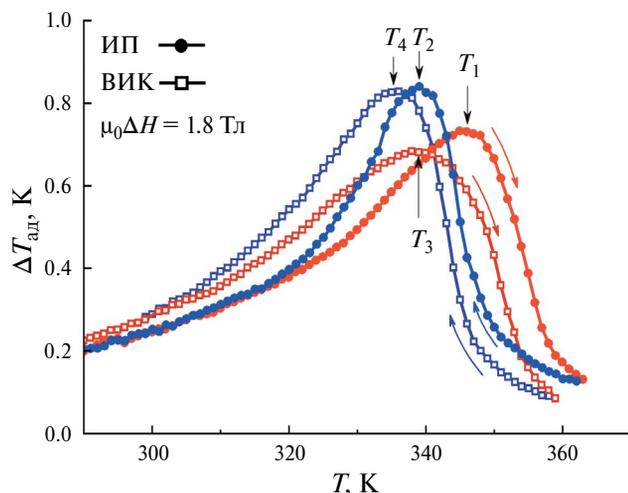


Рис. 3. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ для исходного и деформированного образцов, измеренные в магнитном поле 1.8 Тл.

всесторонней изотермической ковки на магнито-тепловые свойства сплавов, а также более точно определить температуры магнитного перехода. Магнитокалорический эффект (МКЭ) — изменение температуры магнетика при воздействии внешнего магнитного поля, которое характеризуется адиабатическим изменением температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ и изотермическим изменением энтропии ΔS , максимумы которых наблюдаются в области ФП.

На рисунке 3 представлены температурные зависимости адиабатического изменения температуры для литого и деформированного образцов исследуемого сплава при нагреве и охлаждении, измеренные при изменении магнитного поля 0→1.8 Тл. Как видно из рисунка 3, пик величины $\Delta T_{\text{ад}}(T)$ для исходного образца составляет 0.73 К ($T_1 = 346$ К) при нагреве и 0.84 К ($T_2 = 339$ К) при охлаждении. Для деформированного образца — 0.68 К ($T_3 = 339$ К) при нагревании и 0.82 К ($T_4 = 335$ К) при охлаждении. Наблюдается некоторое смещение пиковых значений магнитокалорического эффекта в область низких температур, что обусловлено смещением температур мартенситного превращения в результате всесторонней изотермической ковки. Температуры, соответствующие максимумам температурных зависимостей адиабатического изменения температуры, практически совпадают с температурами ФП и данными магнитометрии (температуры T_{r1} и T_{r2} , таблица 1). Интересными представляются величины и положения на температурной шкале пиков зависимостей $\Delta T_{\text{ад}}(T)$, измеренных при нагревании и охлаждении образца. Значительное увеличение $\Delta T_{\text{ад}}$ при охлаждении объясняется тем, что приложении магнитного поля частично переводит парамагнитную аустенитную фазу в ферромагнитную мартенситную, что сопровождается выделением скрытой теплоты.

Температурный гистерезис в пиковых значениях $\Delta T_{\text{ад}}(T)$ обусловлен характером магнито-структурного фазового перехода первого рода и вызван выделением скрытой теплоты превращения во время экзотермического процесса превращения аустенит → мартенсит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования изучено влияние всесторонней изотермической ковки на магнитные свойства сплава Гейслера состава $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$. Термоупругие напряжения, вызванные всесторонней изотермической ковкой, приводят к появлению наведённой анизотропии, что способствует изменению магнитной доменной структуры: связь мартенситной и магнитной доменной структур выражена слабее в деформированных образцах, наблюдается изменение размеров и формы магнитных доменов.

Анализ характеристических температур мартенситного превращения сплавов показал, что комбинированная деформационная обработка образцов приводит к понижению температур фазового перехода на 3 К. Аналогичная динамика наблюдается как для прямого, так и обратного магнитных фазовых переходов. Сравнение значений средней температуры прямого мартенситного превращения и температуры МФП парамагнетик-ферромагнетик позволяет сделать вывод о слиянии этих переходов в единый магнито-структурный фазовый переход 1-го рода.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета. Выплавка и термическая обработка сплава выполнена в рамках государственного задания ФГБУН «Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ооцука К., Симидзу К., Сузуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы М: Металлургия, 1990. 224 с.
2. Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В. и др. // УФН. 2006. Т. 176. № 8. С. 900; Buchelnikov V.D., Vasiliev A.N., Koledov V.V. et al. // Phys. Usp. 2006. V. 49. No. 8. P. 871.
3. Гречишкин Р.М., Иванова А.И., Зигерт А.Д. Магнитные свойства и доменная структура сплавов Гейслера. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2021. 91 с.
4. Шавров В.Г., Бучельников В.Д., Васильев А.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 4. С. 559; Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Vasilev A.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. No. 4. P. 527.
5. Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V. // Phys. Met. Metallogr. 2011. V. 112. No. 7. P. 633.
6. Калетина Ю.В., Ефимова Е.Д., Герасимов Е.Г., Калетин А.Ю. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 12. С. 155;

- Kaletina Yu.V., Efimova E.D., Gerasimov E.G., Kaletin A.Yu.* // *Tech. Phys.* 2016. V. 61. No. 12. P. 1894.
7. *Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б., Пушин А.В.* // *Физ. металл. и металловед.* 2020. Т. 121. № 4. С. 374; *Pushin V.G., Kuranova N.N., Marchenkova E.B., Pushin A.V.* // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121. No. 4. P. 330.
8. *Musabirov I.I., Safarov I.M., Galeev R.M. et al.* // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 447. Art. No. 012024.
9. *Мусаби́ров И.И., Сафаров И.М., Галеев Р.М. и др.* // *ФТТ.* 2018. Т. 60. № 6. С. 1051; *Musabirov I.I., Safarov I.M., Galeev R.M. et al.* // *Phys. Sol. State.* 2018. V. 60. No. 6. P. 1051.
10. *Иванова А.И., Мусаби́ров И.И., Семенова Е.М. и др.* // *Физ.-хим. класт. наностр. и наноматер.* 2022. № 14. С. 132.
11. *Карпенков А.Ю., Ракунов П.А., Скоков К.П. и др.* // *Челяб. физ.-мат. журн.* 2020. Т. 5. № 4-2. С. 545.
12. *Wedel B., Suzuki M., Murakami Y. et al.* // *J. Alloys Compounds.* 1999. V. 290. No. 1-2. P. 137.
13. *Khovaylo V.V., Buchelnikov V.D., Kainuma R. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. Art. No. 224408.

Effect of deformation on magnetic properties of Heusler alloys

A. I. Ivanova^{1,*}, A. Yu. Karpenkov¹, E. M. Semenova¹, I. I. Musabirov², A. D. Vasiliev¹

¹*Tver State University, Tver, 170100, Russia*

²*Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450001, Russia*

* *e-mail: Ivanova.AI@tversu.ru*

Magnetic properties of Heusler alloys with the $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$ composition subjected to comprehensive isothermal forging have been investigated. It was found that comprehensive isothermal forging leads to a shift in the temperatures of structural and magnetic phase transitions toward low temperatures, a slight decrease in magnetization and magnetocaloric effect, as well as a qualitative change in the magnetic domain structure.

Keywords: Heusler alloys, deformation, structural and magnetic phase transition, magnetic domain structure, magnetocaloric effect