

DOI: 10.15593/2224-9877/2016.3.02

УДК 669.24'74'871:620.181

Ю.В. Калетина, Е.Д. Ефимова, Е.Г. Герасимов,**А.Ю. Калетин, Е.А. Фокина**Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА
 $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ ПОСЛЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

Изучено влияние термоциклической обработки по разным режимам на структуру, микротвердость и магнитные свойства тройного сплава Гейслера на основе Ni–Mn–In. Методами оптической металлографии и сканирующей электронной микроскопии была исследована микроструктура сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ в отожженном состоянии и после термоциклической обработки. При охлаждении в сплаве наблюдается магнитный переход и структурное (мартенситное) превращение. Мартенситное превращение сопровождается изменением кристаллической решетки и микроструктуры. Структура исследуемого сплава после отжига двухфазная, состоящая из высокотемпературной $L2_1$ -фазы и мартенситных кристаллов. После отжига сплав находился в поликристаллическом состоянии с преимущественно ровными границами исходных крупных зерен. Термоциклическую обработку проводили после отжига по разным режимам. Варьировали температуру нагрева в однофазную область существования $L2_1$ -фазы (от 363 до 473 К), температуру охлаждения в область низких температур (233–77 К), и количество циклов нагрев-охлаждение (до 30). В результате структурных исследований было обнаружено, что после термоциклической обработки наблюдаются изменения в структуре, в отдельных случаях меняется форма границ зерен, появляются деформированные зубчатые границы. Показано, что после термоциклической обработки с увеличением числа циклов нагрева и охлаждения повышается уровень микротвердости по сравнению с величиной микротвердости в отожженном состоянии. Температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости при охлаждении и нагреве измеряли после отжига и после последующей термоциклической обработки. Показано, что многократная термоциклическая обработка не вызывает существенного изменения магнитной восприимчивости исследуемого сплава.

Ключевые слова: ферромагнитные сплавы, мартенсит, аустенит, мартенситное превращение, границы зерен, структура, магнитный переход, термоциклическая обработка, магнитная восприимчивость, микротвердость.

Yu.V. Kaletina, E.D. Efimova, E.G. Gerasimov,**A.Yu. Kaletin, E.A. Fokina**M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch
of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation**STRUCTURE AND PROPERTIES OF $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ ALLOY
AFTER THERMOCYCLIC TREATMENT**

The influence of different regimes of thermal cycling on the structure, microhardness and magnetic properties of the ternary Heusler alloy based on Ni–Mn–In was studied. The microstructure of

$Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ alloy was investigated in the annealed condition and after thermal cycling by optical metallography and scanning electron microscopy. Magnetic and structural transition (martensite) transformations were observed in the alloy during cooling. Martensite transformation was accompanied by the change in the crystal lattice and microstructure. The structure of the investigated alloy after annealing was biphasic consisting of a high-temperature $L2_1$ phase and martensite crystals. After annealing the alloy has a polycrystalline state with a predominantly smooth boundaries of initial coarse grains. Thermocyclic treatment was performed after annealing in different regimes. The heating temperature was varied in the single-phase region of existence of $L2_1$ phase (from 363 to 473 K), cooling temperature was varied in low temperatures (233-77 K) and the number of heating-cooling cycles was varied (up to 30). As a result of structural studies it was found that after thermal cycling there are changes in the structure, in some cases the shape of the grain boundaries were changed, distorted jagged grain boundaries were appeared. It was shown that after thermal cycling with increasing number of cycles of heating and cooling rate microhardness was increased as compared with the value of microhardness in the annealed condition. Temperature dependences of the amplitude magnetic susceptibility on cooling and heating were measured after annealing and after subsequent thermal cycling. It was shown that multiple thermocyclic treatment does not cause a significant change in the magnetic susceptibility of the studied alloy.

Keywords: ferromagnetic alloys, martensite, austenite, martensite transformation, grain boundaries, structure, magnetic transition, thermocyclic treatment, magnetic susceptibility, microhardness.

Новые сплавы Гейслера на основе тройных систем Ni–Mn–Z (Z = In, Sn, Sb) обладают рядом эффектов (памяти формы, магнетокалорическим, магнетосопротивлением и др.), которые делают их перспективными материалами для применения в различных устройствах современной техники. В сплавах Ni–Mn–Z стехиометрического состава при изменении температуры наблюдается только магнитный фазовый переход. В сплавах нестехиометрических составов изменение температуры или концентрации легирующих элементов приводит к более сложной последовательности фазовых переходов, которая включает в себя как магнитные, так и структурные (мартенситные) фазовые переходы [1, 2].

Разного рода внешние воздействия: температура, магнитное поле, давление оказывают влияние на мартенситное превращение и свойства ферромагнитных сплавов [3–8]. В работах [9–11] нами было показано существенное влияние внешнего магнитного поля на смещение температуры мартенситного превращения в сплавах Ni–Mn–In при замещении атомов никеля атомами марганца. Ферромагнитные сплавы в технологических устройствах часто подвергаются знакопеременным термическим воздействиям, поэтому целью настоящей работы являлось исследование влияния термоциклической обработки на структуру и свойства нестехиометрических сплавов Гейслера на основе системы Ni–Mn–In.

Исследовали трехкомпонентный сплав $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$, выплавленный методом электродуговой плавки в атмосфере аргона. После выплавки проводили гомогенизирующий отжиг при температуре 1123 К в течение 24 ч с последующим охлаждением с печью, затем вырезали образцы для термообработки. После отжига образцы подвергали разным вариантам термоциклической обработки. Часть образцов нагревали до $T = 473$ К, выдержка 10 мин, затем охлаждали до температуры жидкого азота ($T = 77$ К) с выдержкой в течение 30 мин. Количество циклов нагрев-охлаждение варьировалось от 1 до 20.

Другую часть образцов нагревали на $T = 363$ К с выдержкой 10 мин, после чего часть образцов охлаждали до $T = 233$ К с выдержкой 10 мин. Часть образцов после отжига и нагрева до $T = 363$ К охлаждали до температуры жидкого азота ($T = 77$ К) с выдержкой 5 мин. Количество циклов нагрев (на 363 К) – охлаждение варьировалось в этом случае от 1 до 30 (для каждого варианта обработки).

После термообработки исследовали структуру, измеряли микротвердость и проводили магнитные измерения. Структурные исследования выполнены на оптическом микроскопе Neophot-30 на шлифах после травления. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 с локальным микрорентгеноспектральным анализом. Измерения микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н. Измерения амплитудной магнитной восприимчивости χ_{ac} проводили в диапазоне температур 78–350 К в переменном магнитном поле, изменяющемся с частотой 80 Гц и амплитудой 8 Э.

Исследуемый сплав при температурах выше 350 К имеет кубическую кристаллическую решетку типа $L2_1$ [12–14]. После отжига при 1123 К и последующего охлаждения до комнатной температуры микроструктура поликристаллическая, как правило, с ровными границами исходных крупных зерен. При охлаждении в сплаве наблюдается магнитный переход высокотемпературной $L2_1$ -фазы из парамагнитного в ферромагнитное состояние, температура перехода не зависит от состава сплава [1, 15].

Были измерены температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ при охлаждении и нагреве, представленные на рис. 1. При охлаждении сплава от 350 К на зависимости $\chi_{ac}(T)$ наблюдается резкое увеличение магнитной восприимчивости,

соответствующее температуре Кюри аустенита $T_{Ca} \approx 310$ К. При дальнейшем охлаждении наблюдается мартенситное превращение при температуре T_M , сопровождающееся резким снижением значения магнитной восприимчивости и существованием температурного гистерезиса. Мартенситное превращение сопровождается изменением кристаллической решетки и микроструктуры. Затем в области более низких температур при критической температуре T_{CM} на зависимости $\chi_{ac}(T)$ наблюдается аномалия, связанная с изменением магнитного состояния мартенсита.

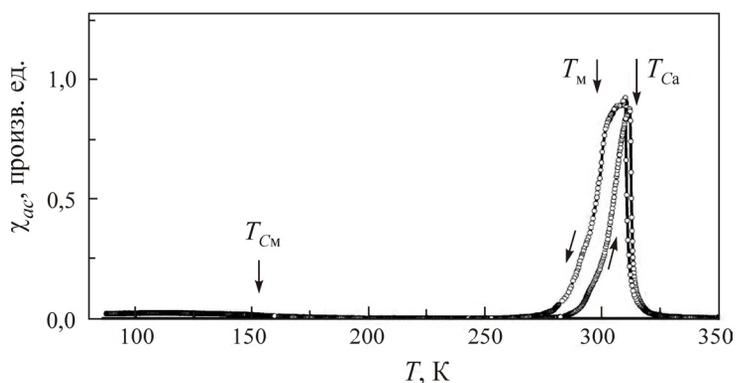


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (χ_{ac}) для исследованного сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$, измеренные при охлаждении (\leftarrow) и нагреве (\rightarrow)

Наши исследования показали, что температуры магнитного перехода в аустените (T_{Ca}) и мартенсите (T_{CM}) практически не зависят от соотношения никеля и марганца, в то время как температура мартенситного превращения T_M повышается с ростом концентрации никеля в сплавах [15]. В исследуемом сплаве $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ температура Кюри аустенита близка к температуре мартенситной точки и к комнатной температуре.

После отжига сплав имеет двухфазную структуру (рис. 2). На фоне высокотемпературной $L2_1$ -фазы хорошо видны мартенситные кристаллы. Как правило, кристаллы мартенсита представляют собой пластины с плоскими границами разделов, которые располагаются чаще всего параллельно друг другу. Ширина мартенситных пластин варьируется от 300 нм до 2,0–2,7 мкм. Области, состоящие из таких парал-

лельных пластинок, образуют своеобразные пакеты, ширина которых от 80 до 150 мкм. Отдельные пакеты разориентированы относительно друг друга на угол 60 или 120° (см. рис. 2). Также в структуре присутствуют кристаллы мартенсита клиновидной формы, что отчетливо видно на рис. 2, б. Отметим, что границы исходных зерен после отжига ровные и четкие.

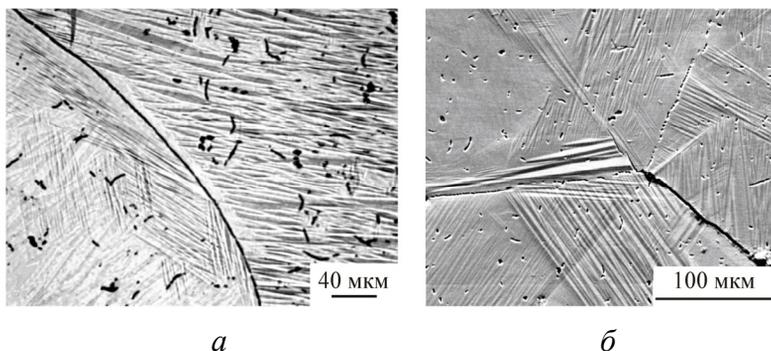


Рис. 2. Микроструктура сплава $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ после отжига

После термоциклической обработки в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ в результате многократных мартенситных превращений возрастает уровень напряжений. Это приводит к деформации границ, они приобретают зубчатую форму (рис. 3). В отдельных случаях образуются трещины, что вызывает охрупчивание сплава. Зубчатая форма границ хорошо выявляется при металлографическом исследовании (см. рис. 3, а, в) и исследовании поверхности шлифов в сканирующем микроскопе (см. рис. 3, б, г). Видно, что мартенситные кристаллы (разной формы – клиновидные и пластинчатые) либо растут от границы зерна, либо при своем росте упираются в границы и деформируют их.

Микротвердость была измерена после отжига и термоциклической обработки. После отжига уровень микротвердости сплавов составил 3200–3300 МПа. После термоциклической обработки твердость сплава повышается до 4000–4600 МПа. Заметим, что разные варианты термоциклирования (рис. 4), не приводят к большим различиям в значениях уровня микротвердости. Однако с ростом числа циклов нагрева и охлаждения до температуры 77 К микротвердость повышается в большей степени. Так, например, после 20 циклов она составила 4600 МПа, в то время как после 20 циклов с охлаждением до $T =$

= 233 К – 4300 МПа. По-видимому, наблюдаемое повышение микротвердости при термоциклировании может быть связано с фазовым наклепом при многократном прямом и обратном мартенситном превращении.

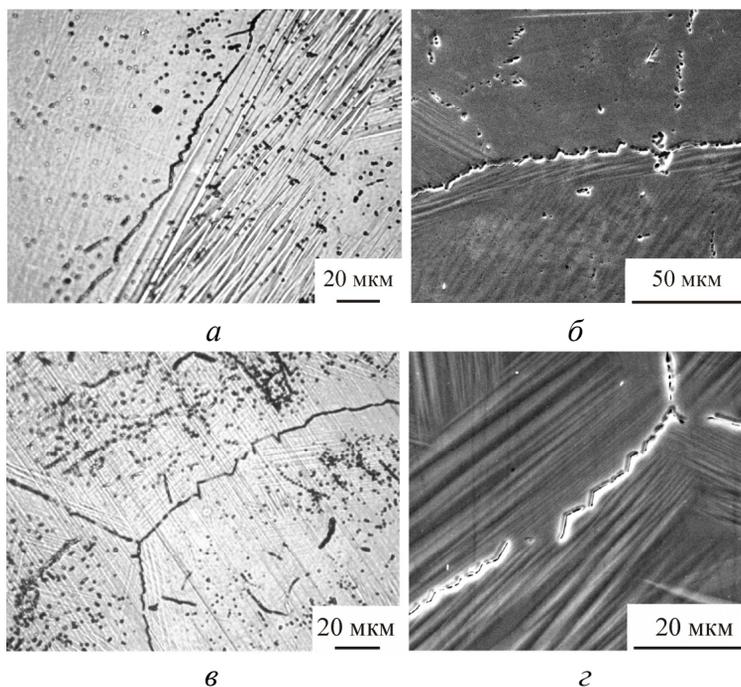


Рис. 3. Микроструктура сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ после отжига и термоциклической обработки по режимам: *а, б* – нагрев до $T = 363$ К (10 мин), охлаждение до $T = 233$ К (10 мин) – 30 циклов; *в, г* – нагрев до $T = 363$ К (5 мин), охлаждение до $T = 77$ К (5 мин) – 30 и 20 циклов соответственно

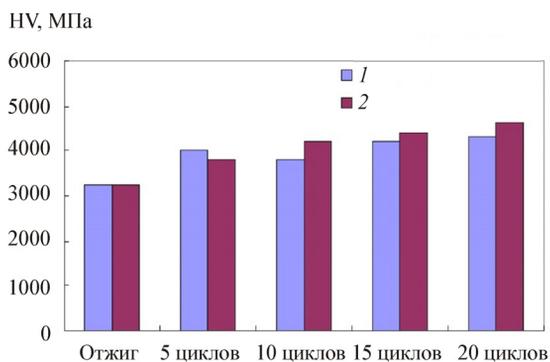


Рис. 4. Микротвердость сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ после термоциклирования по разным режимам: 1 – нагрев до $T = 363$ К (10 мин), охлаждение до $T = 233$ К (10 мин); 2 – нагрев до $T = 363$ К (5 мин), охлаждение до $T = 77$ К (5 мин)

Были измерены температурные зависимости амплитудной магнитной восприимчивости после 20 циклов нагрева до $T = 473$ К и охлаждения до $T = 77$ К. Термоциклическая обработка не привела к изменению уровня магнитной восприимчивости сплава. Сдвиг аномальных изменений магнитной восприимчивости по шкале температур составляет не более 1–3 К.

Таким образом, исследование структуры, микротвердости и намагниченности после термоциклической обработки показало, что многократные циклы нагрева (в область существования парамагнитной $L2_1$ -фазы) и охлаждения (до низких температур) влияют на структуру и свойства тройного сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$. Установлено, что с увеличением числа циклов нагрева и охлаждения уровень микротвердости сплава $Ni_{47}Mn_{42}In_{11}$ повышается на 30–40 % по сравнению с отожженным состоянием. После термоциклической обработки наблюдали деформированные зубчатые границы зерен. Уровень намагниченности исследованного сплава после термоциклической обработки практически не изменяется.

Электронно-микроскопическое исследование проведено в отделе электронной микроскопии ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Структура», № 01201463331) при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-03-00043).

Список литературы

1. Magnetic and martensitic transformations of $NiMnX$ ($X = In, Sn, Sb$) ferromagnetic shape memory alloys / Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85, № 9. – P. 4358–4360.
2. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys / T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, A. Planes // *Nat. Mater.* – 2005. – № 4. – P. 450–454.
3. Счастливец В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А. Мартенситное превращение в магнитном поле. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007. – 322 с.

4. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In / T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 74. – P. 104414.

5. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation / R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, H. Okamoto, S. Kitakami, O. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata // Nature. – 2006. – Vol. 439. – P. 957–960.

6. Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys / B. Emre, S. Yuce, E. Stern-Taulats, A. Planes, S. Fabbri, F. Albertini, L. Manosa // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – P. 213905.

7. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions / J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov, J.D. Moore, O. Gutfleisch // Nat. Mater. – 2012. – Vol. 11. – P. 620–626.

8. Khan M., Naushad A., Stadler S. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni₅₀Mn_{37+x}Sb_{13-x} Heusler alloys // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 053919.

9. Мартенситные и магнитные превращения в сплавах системы Ni-Mn-In / В.М. Счастливцев, Ю.В. Калетина, Е.А. Фокина, В.А. Казанцев // ФММ. – 2011. – Т. 112, № 1. – С. 64–74.

10. Фазовые превращения в сплавах на основе Ni-Mn-In под влиянием магнитного поля / Ю.В. Калетина, В.М. Счастливцев, А.В. Королев, Е.А. Фокина // ФММ. – 2012. – Т. 113, № 11. – С. 1086–1092.

11. Индуцированные магнитным полем мартенситные превращения в сплавах Ni_{47-x}Mn_{42+x}In₁₁ (0 ≤ x ≤ 2) / Ю.В. Калетина, Е.Г. Герасимов, В.М. Счастливцев, Е.А. Фокина, П.Б. Терентьев // ФММ. – 2013. – Т. 114, вып. 10. – С. 911–918.

12. Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота: пер. с англ. – М.: Наука, 1980. – 208 с.

13. Ферромагнетики с памятью формы / А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин // УФН. – 2003. – Т. 173, № 6. – С. 577–608.

14. Planes A., Manosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – P. 233201–233229.

15. Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г. Мартенситные превращения и магнитные свойства нестехиометрических сплавов системы Ni–Mn–In // ФТТ. – 2014. – Т. 56, вып. 8. – С. 1583–1588.

References

1. Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Oikawa K. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys. *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 85, no. 9, pp. 4358-4360.

2. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Manosa L., Planes A. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nature Materials*, 2005, no. 4, pp. 450-454.

3. Schastlivtsev V.M., Kaletina Iu.V., Fokina E.A. Martensitnoe prevrashchenie v magnitnom pole [Martensitic transformation in a magnetic field]. Ekaterinburg: Ural'skoe otdelenie Rossiiskoi akademii nauk, 2007. 322 p.

4. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In. *Physical Review B*, 2007, vol. 74, p. 104414.

5. Kainuma R., Imano Y., Ito W., Sutou Y., Morito H., Okamoto H., Kitakami S., Oikawa O., Fujita A., Kanomata T. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, 2006, vol. 439, pp. 957-960.

6. Emre B., Yuce S., Stern-Taulats E., Planes A., Fabrizio S., Albertini F., Manosa L. Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys. *Journal Appl. Phys.*, 2013, vol. 113, p. 213905.

7. Liu J., Gottschall T., Skokov K.P., Moore J.D., Gutfleisch O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nature Materials*, 2012, vol. 11, pp. 620-626.

8. Khan M., Naushad A., Stadler S. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni₅₀Mn_{37+x}Sb_{13-x} Heusler alloys. *Journal Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, pp. 053919.

9. Schastlivtsev V.M., Kaletina Iu.V., Fokina E.A., Kazantsev V.A. Martensitnye i magnitnye prevrashcheniia v splavakh sistemy Ni-Mn-In [The martensitic transformation and magnetic alloys in Ni-Mn-In system]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2011, vol. 112, no. 1, pp. 64-74.

10. Kaletina Iu.V., Schastlivtsev V.M., Korolev A.V, Fokina E.A. Fazovye prevrashcheniia v splavakh na osnove Ni-Mn-In pod vliianiem magnitnogo polia. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2012, vol. 113, no. 11, pp. 1086-1092.

11. Kaletina Iu.V., Gerasimov E.G., Schastlivtsev V.M., Fokina E.A., Terent'ev P.B. Indutsirovannye magnitnym polem martensitnye prevrashcheniia v splavakh Ni_{47-x}Mn_{42+x}In₁₁ ($0 \leq x \leq 2$) [The induced magnetic field of martensitic transformations in Ni_{47-x}Mn_{42+x}In₁₁ alloys ($0 \leq x \leq 2$)]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2013, vol. 114, iss. 10, pp. 911-918.

12. Varlimont Kh., Dilei L. Martensitnye prevrashcheniia v splavakh na osnove medi, srebra i zolota [Martensitic transformation in Cu-based alloys, silver and gold]. Moscow: Nauka, 1980. 208 p.

13. Vasil'ev A.N., Buchel'nikov V.D., Takagi T., Khovailo V.V., Estrin E.I. Ferromagnetiki s pamiat'iu formy [Shape memory ferromagnets]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2003, vol. 173, no. 6, pp. 577-608.

14. Planes A., Manosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *Journal Phys. Condens. Matter.*, 2009, vol. 21, pp. 233201-233229.

15. Kaletina Iu.V., Gerasimov E.G. Martensitnye prevrashcheniia i magnitnye svoistva nestekhiometricheskikh splavov sistemy Ni-Mn-In [The martensitic transformation and magnetic properties of non-stoichiometric alloys, Ni-Mn-In system]. *Fizika tverdogo tela*, 2014, vol. 56, iss. 8, pp. 1583-1588.

Получено 17.06.2016

Об авторах

Калетина Юлия Владимировна (Екатеринбург, Россия) – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН; e-mail: kaletina@imp.uran.ru.

Ефимова Екатерина Дмитриевна (Екатеринбург, Россия) – младший научный сотрудник Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН; e-mail: efimova@imp.uran.ru.

Герасимов Евгений Германович (Екатеринбург, Россия) – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Ин-

ститута физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН; e-mail: gerasimov@imp.uran.ru.

Калетин Андрей Юрьевич (Екатеринбург, Россия) – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН; e-mail: akalet@imp.uran.ru.

Фокина Елена Александровна (Екатеринбург, Россия) – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН; e-mail: kaletina@imp.uran.ru.

About the authors

Yulia V. Kaletina (Ekaterinburg, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Lead Researcher, M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences; e-mail: kaletina@imp.uran.ru.

Ekaterina D. Efimova (Ekaterinburg, Russian Federation) – Junior Researcher, M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences; e-mail: efimova@imp.uran.ru.

Evgeniy G. Gerasimov (Ekaterinburg, Russian Federation) – Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences, Lead Researcher, M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences; e-mail: gerasimov@imp.uran.ru.

Andrey Yu. Kaletin (Ekaterinburg, Russian Federation) – Ph. D. in Technical Sciences, Senior Researcher, Institute of Metal Physics, M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences; e-mail: akalet@imp.uran.ru.

Elena A. Fokina (Ekaterinburg, Russian Federation) – Ph. D. in Technical Sciences, Senior Researcher, M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences; e-mail: kaletina@imp.uran.ru.