

УДК 536.425:537.6

Фазовые превращения и мартенситная доменная структура ферромагнитных сплавов Гейслера Ni-Mn-In с эффектом памяти формы

Калимуллина Э.Т.

Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана

Введение

Среди функциональных материалов рекорсменами по управляемым деформациям (до 10 %) являются сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ). Широкое применение в технике и медицине нашли сплавы семейства NiTi с ЭПФ [1]. В некоторых сплавах Гейслера термоупругий мартенситный переход (МП) и присущий ему ЭПФ сочетаются с ферромагнетизмом [2]. Самым известным представителем этих сплавов является сплав Ni₂MnGa, в котором продемонстрирован магнитоуправляемый МП и ЭПФ при постоянной температуре [3,4]. Для данного сплава чувствительность температуры МП к полю ~ 1К/Тл, а минимальное необходимое поле для управления ЭПФ ~ 10 Тл. В связи с этим активно ведутся поиски новых сплавов Гейслера, в которых магнитоуправляемый ЭПФ будет достигаться в "средних" полях - около 2 Тл. Эти поля легко создавать дешевыми и технологичными постоянными магнитами.

Наибольший интерес вызывает семейство сплавов Ni-Mn-In [5-7]. Их свойства резко зависят от состава, а чувствительность температуры МП к магнитному полю может достигать 14 К/Тл [7]. Эти данные указывают на то, что среди сплавов Гейслера Ni-Mn-In весьма перспективен поиск составов, которые станут основой для магнитоуправляемых микромеханических устройств нового поколения, способных осуществлять полезную работу при постоянной температуре в магнитных полях средней величины. Такие устройства могли бы найти применение: в микробиотехнологии, микрохирургии и т.д. Недавно прототип микроактюатора на основе ферромагнитного сплава с ЭПФ был продемонстрирован (см. видео в Интернет: www.smwsm.org/microactuators/numnga.html). Однако, на пути решения этой проблемы стоит ряд нерешенных задач, одна из которых –

поиск сплава с оптимальными свойствами при том условии, что даже небольшое изменение состава вызывает резкое изменение характеристик фазовых превращений и ЭПФ.

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых превращений в сплавах Гейслера $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{In}_{11}$ и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ методами магнитометрии, дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), электронной сканирующей микроскопии (ЭСМ), а также *in situ* наблюдений мартенситных доменов.

Образцы и методика эксперимента

Поликристаллические образцы сплавов $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{In}_{11}$ (O_1) и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ (O_2) были изготовлены методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Использованы высокочистые металлы (99,99%). Гомогенизирующий отжиг производился при температуре 900°C, в течение 48 часов в вакууме. Подготовка поверхности образцов для исследований микроструктуры проводилась методами механической и электролитической обработки [8]. Особенностью подготовки является то, что операция полировки производилась выше температуры МП, в аустенитном состоянии сплава. В результате достигалось обратимое появление рельефа при охлаждении образца сплава ниже точки МП. Температурная зависимость намагниченности в полях до 3 Тл измерялось на установке Quantum Design, PPMS-9T, электронные микроскопические исследования поверхности проводились на установке JSM-6610LV. Определение элементного состава образцов проводилось с помощью приставки для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Для оптических наблюдений мартенситных доменов на поверхности образцов создана установка, которая позволяет регистрировать в оптический микроскоп МБС-10 эволюцию микроструктуры двойников синхронно с измерением температуры от +5 °C до +120 °C.

Экспериментальная часть

Элементный состав образцов O_1 и O_2 определен методом ЭДС. По его результатам, реальный состав отличается от данных по навескам, примерно на 2-3%. Это объясняется испарением части материала при дуговой плавке.

На рис.1 а,б. представлены графики зависимости намагниченности M образцов O_1 и O_2 от температуры T в магнитных полях H : 50 Э, 1 Тл, 2Тл и 3Тл. График $M(T)$ для образца O_1 имеет характерный вид: при охлаждении ниже точки Кюри $T_C=335$ К, намагниченность возрастает, а при дальнейшем охлаждении M резко падает. Это связано с МП, который начинается при температуре $M_s=300$ К и заканчивается при $M_f=275$ К. При этом переходе ферромагнитный аустенит превращается в слабомагнитный мартенсит.

Такой переход получил в литературе название *метомагнитоструктурного* [6]. По формуле Клапейрона-Клаузиуса [7] повышение магнитного поля должно приводить к понижению температуры перехода (рис.1.а). Для того, чтобы сделать наглядным этот эффект, графики зависимостей $M(T)$ нормализованы по их максимальному значению при температуре M_s . Видно, что M_s в поле 3 Тл на 6,5 К ниже чем M_s в поле 2 Тл. При дальнейшем понижении температуры до 130 К начинается возрастание намагниченности, которое в литературе принято связывать с переходом в спин стекольное состояние [7].

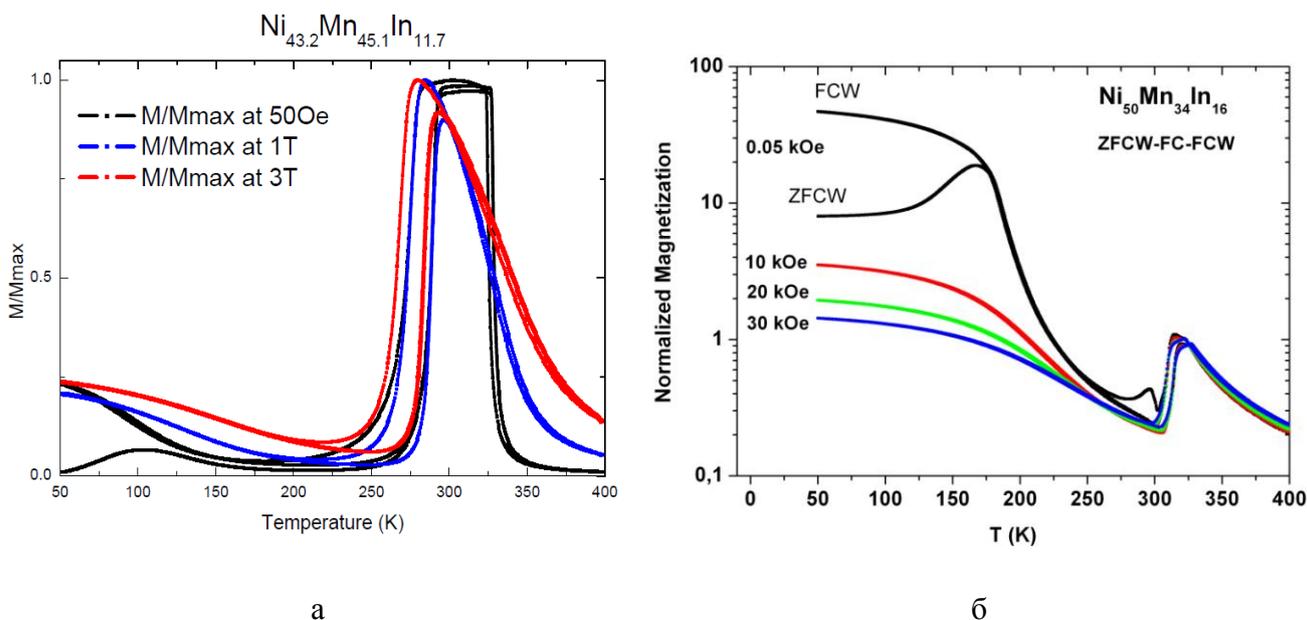


Рис. 1 Зависимость намагниченности образцов O_1 (а) и O_2 (б) от температуры для магнитных полей 50 Э, 1 Тл, 2 Тл, 3Тл.

При нагреве образца O_1 , M начинает возрастать при температуре начала обратного МП $A_s=278$ К, и заканчивает рост при температуре конца перехода $A_f=290$ К. Гистерезис МП составляет 20 К, что позволяет оценить изменение H , необходимое для обратимого МП в нем. Оно составляет около 3 Тл, что примерно в 3 раза меньше, чем для сплава Ni_2MnGa [2].

На графике зависимости $M(T)$ для образца O_2 (рис.1.б) обращает внимание то, что МП происходит в две стадии. Характерные температуры фазовых превращений для образца O_2 равны: $T_c=312$ К, $M_{s1}=325$ К, $M_{f1}=312$ К, $M_{s2}=312$ К, $M_{f2}=300$ К, $A_{s1}=306$ К, $A_{f1}=318$ К, $A_{s2}=318$ К, $A_{f2}=327$ К. Это подтверждается данными, представленными на рис. 2, где для наглядности совмещены графики ДСК и $M(T)$, снятые при $H=50$ Э. Наблюдается четкая корреляция пиков ДСК и аномалий на кривых $M(T)$. Зависимость температур МП от H не наблюдается.

На кривой $M(T)$, снятой в поле $H=50$ Э при охлаждении, наблюдается дополнительный пик вблизи $T=295$ К. Наличие дополнительного пика раньше отмечалось

в литературе [6], однако, он до сих пор не объяснен теоретически. На рис. 2 видно, что дополнительный пик наблюдается при охлаждении, но отсутствует при нагревании. Это указывает на связь пика с фазовым превращением 1-го рода. Обращает внимание, что дополнительный пик намагниченности начинается после окончания пика ДСК (охлаждение). Можно высказать гипотезу, что появление дополнительного пика вызвано небольшим количеством ферромагнитного аустенита, который по каким-то причинам сохраняется в немагнитном мартенсите после перехода.

Сравнивая данные об образцах O_1 и O_2 можно заключить, что не смотря на небольшое различие по составу, между ними имеются сильные отличия, как количественные, так и качественные. В образце O_2 МП – двухстадийный; в O_1 $T_C > T_M$, а в образце O_2 T_C сливается с точкой МП. Это объясняет отсутствие в нем зависимости температуры МП от H .

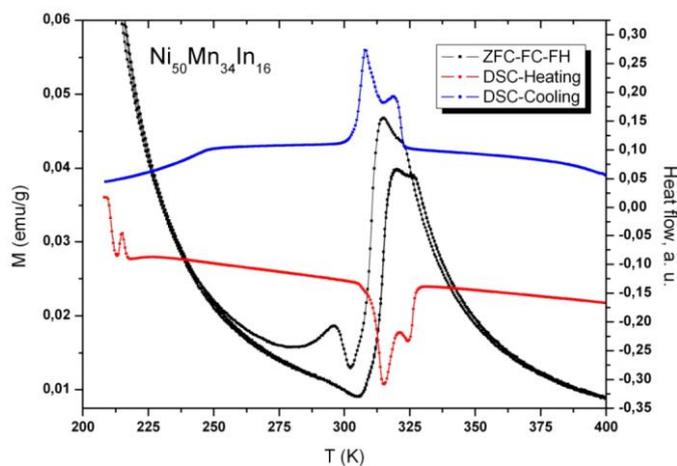


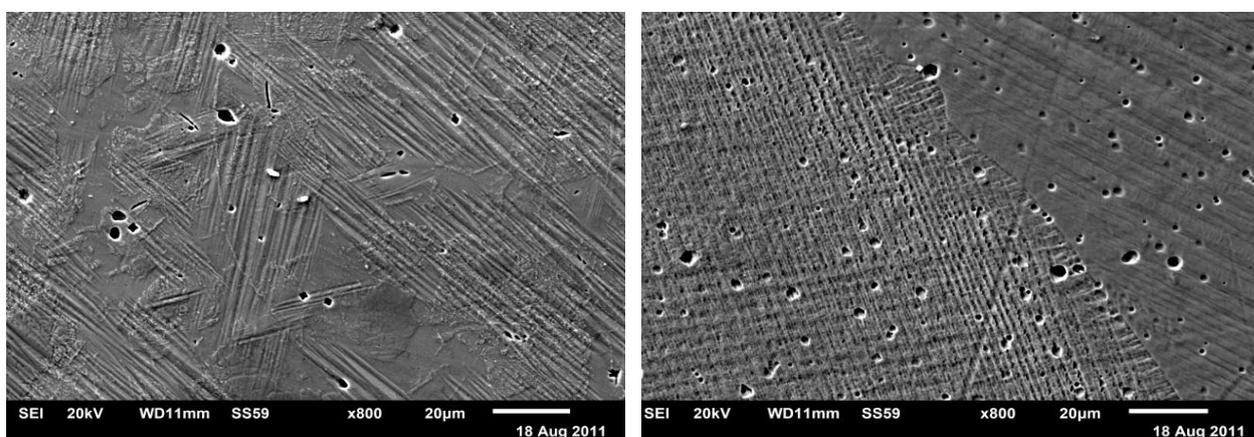
Рис.2. Кривые ДСК для образца O_2 - (а). Для сравнения кривые ДСК совмещены с зависимостью намагниченности от температуры в магнитном поле 50 Э.

90°. Отличие в характере мартенсита в образцах O_1 и O_2 согласуются с выводом о различном характере МП в них. Дальнейшие исследования методом рентгеновской дифракции при различных T должны его подтвердить. Для более точного исследования мартенситной доменной структуры по всей площади образца применялась оптическая методика.

Кадры видеофильмов снятых при синхронном измерении температуры вблизи МП в образце O_1 показаны на рис. 3. а, б. В каждом образце можно заметить характерные участки, где МП начинается при охлаждении. Затем мартенситный рельеф распространяется по всей площади образца. Если критерием однородности какого-либо участка образца является интервал температур между началом МП и его окончанием, то

Изображения микрорельефа поверхности образца O_1 , полученные при помощи ЭСМ при комнатной температуре, представлены на рис. 3 а. Мартенситные двойники имеют форму пластин, толщина которых около 4 мкм. Характерный угол относительного наклона пластин - 60°. В образце O_2 наблюдается иной вид мартенсита (рис. 3 б.) с характерным размером около 1 мкм. Полосы в отдельных зернах пересекаются под углом близким к

на основании оптических наблюдений можно произвести отбор участков образцов с узким интервалом температур перехода. Проанализировав эволюцию мартенситных доменов можно заключить, что на некоторых участках размером около 1 мм^2 неоднородность может составлять не более $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Если воспользоваться фазовой диаграммой [6], то можно оценить, какой точности подбора концентрации компонентов сплава отвечает интервал температур фазового превращения в $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Из фазовой диаграммы [6] можно рассчитать, что изменение концентрации In на 8% вызывает изменение температуры МП на $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Это отвечает изменению концентрации всего на $0,03 \text{ \%}$ на $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, реальная точность измерений однородности состава образца оптическим методом на 1-2 порядка превышает точность современных методов измерения элементного состава сплавов, таких как ЭДС.



а

б

Рис.3. Фотографии, полученные на электронно-сканирующем микроскопе образца O_1 (а) и образца O_2 (б)

Обсуждение

Таким образом, проведенное в работе сравнительное исследование фазовых превращений двух образцов сплавов Гейслера $Ni_{43}Mn_{46}In_{11}$ и $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ показало, что их свойства резко различаются, как по количественным характеристикам - температуры фазовых превращений, так и по качественно - в образце O_2 наблюдается двухстадийный МП, сливающееся с точкой Кюри. В этом образце отсутствует зависимость температуры МП от магнитного поля. В образце O_1 МП – одностадийный, и его температура зависит от магнитного поля с коэффициентом $6,5 \text{ К/Тл}$.

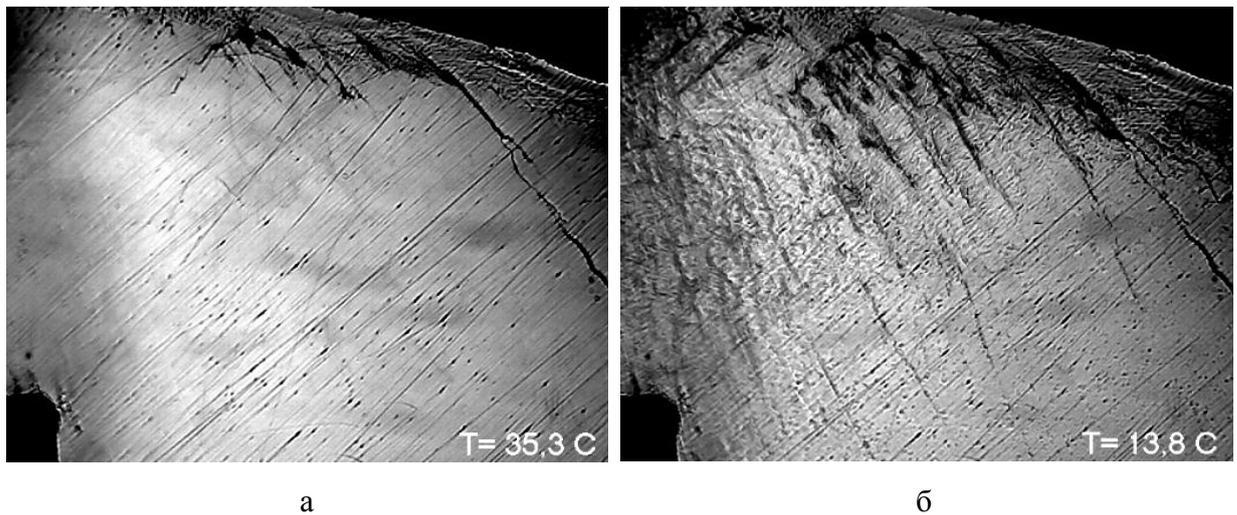


Рис. 4. Оптические микрофотографии мартенситных доменов на поверхности образца О₁. (а) - при температуре 35,2 С и (б) - 12,5 С.

Проведенные исследования неоднородности фазового превращения по площади образца показали, что оптическими методами можно выявить участки, где неоднородность составляет не более 1 °С. Эффективная неоднородность по составу, рассчитанная по фазовой диаграмме на этих участках, не более 0,03 %, что на 1-2 порядка лучше точности измерений современными методами, такими как ЭДС.

В медицине необходимы новые функциональные материалы, изменяющие свою форму при температуре живых биологических объектов, например, 36,6 °С. Можно предложить технологический подход к созданию сплава для изготовления медицинских магнитоуправляемых инструментов и имплантатов. На первом этапе выплавляется сплав, с разбросом состава компонентов, включающим необходимый узкий интервал МП, например $36,6 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Затем слиток разрезается на тонкие пластины. Их поверхность полируется выше температуры A_f . Предложенным в настоящей работе методом наблюдения мартенситных двойников *in situ* выявляются на пластинах участки с необходимым интервалом температур МП. В последующем на отобранных участках формируются заготовки для изготовления микробиоинструментов.

Автор выражает благодарность Коледову В.В. за постановку задачи и проф. Шаврову В.Г., Гречишкину Р.М. за обсуждения. Работа поддержана грантами РФФИ 11-02-90502.

Список литературы:

1. Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине / Журавлев В.Н., Пушин В.Г. – Екатеринбург: УрО РАН. 2000. – 151 с.

2. *А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин* «Ферромагнетики с памятью формы» // УФН. -2003.- Т. 173 . - с. 577–608.
3. *И.Е.Дикиштейн, Д.И.Ермаков, В.В.Коледов, Л.В.Коледов, Т.Такаги, А.А.Тулайкова, А.А.Черечукин, В.Г.Шавров.* Обратимый структурный фазовый переход в сплавах Ni-Mn-Ga в магнитном поле // Письма в ЖЭТФ. - 2000. - Т. 72,- № 2.- С. 536-541.
4. *Cherechukin A.A.; Dikshtein I.E.; Ermakov D.I.* Shape memory effect due to magnetic field-induced thermoelastic martensitic transformation in polycrystalline Ni-Mn-Fe-Ga alloy// Phys. Lett. A -2001.- V. 291.- P. 175-183.
5. *R. Kainuma, Y. Imano, W.Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida.* Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation // Nature – 2006. –V. 439. – P. 957-960.
6. *Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, Y. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa.* Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X= In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys // Phys. Lett. A -2004.- V. 85.- N. 19. – P. 4858-4369.
7. *K. Oikawa , W.Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, T. Kanomata.* Effect of magnetic field on martensitic transition of Ni₄₆Mn₃₄In₁₃ Heusler alloy // Phys. Lett. A -2006.- V. 88. -122507
8. *Панченко Е.В., Скаков Ю.А., Кример Б.И. и др.; под ред. Е.В. Панченко.* Лаборатория металлографии. М.: Металлургия, 1965. – 440 с.

Phase transformations and martensitic domain structure of ferromagnetic Heusler alloys Ni-Mn-In with shape memory effect

Kalimullina E.T. - Bauman Moscow State Technical University
E-mail: *kelvit@mail.ru*

The martensitic and magnetic phase transitions in the samples of Heusler alloys: Ni₄₃Mn₄₆In₁₁ Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ are studied experimentally. The methods of differential scanning calorimetry, magnetometry, scanning electron microscopy and optical observations of the evolution of the martensitic domain structure are used. The technology of the selection of the optimal alloy for the manufacture of the prospective magnetically controlled microactuators for biomedical applications is proposed.

Keywords: shape memory effect, martensite domains, Heusler alloys, the magnetization, thermoelastic martensitic transition