

# Мартенситное превращение и электрические свойства сплава $Ni_{2.14}Mn_{0.81}Fe_{0.05}Ga$ в различных структурных состояниях

© Р.Н. Имашев, Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, В.Г. Шавров, В.В. Коледов

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук,  
450001 Уфа, Россия

E-mail: Ramil\_imashev@imsp.da.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 2004 г.)

Исследованы фазовые превращения в сплаве  $Ni_{2.14}Mn_{0.81}Fe_{0.05}Ga$  в различных структурных состояниях по температурной зависимости удельного электросопротивления. Анализ полученных зависимостей показал, что в крупнокристаллическом состоянии исследуемый сплав претерпевает два структурных фазовых превращения: межмартенситный модуляционный и мартенситно-аустенитный переходы. В нанокристаллическом состоянии указанные переходы не происходят. Рекристаллизация нанокристаллического образца при температуре 773 К в течение 30 минут приводит к появлению мартенситно-аустенитного перехода, однако в этом состоянии фазового перехода связанного с изменением периода модуляции мартенсита не происходит. Показано, что величина удельного сопротивления зависит от структурного состояния сплава.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке грантов „Ведущие научные школы“ № НШ-209.2003.8, Российского фонда фундаментальных исследований 03-02-17443, РФФИ-ГФЕН Китая 03-02-39006 и Министерства образования РФ 202.01.01.054.

## 1. Введение

Уникальное сочетание физических свойств сплавов системы  $Ni_2MnGa$ , обладающих эффектом памяти формы (ЭПФ) [1], в последнее время вызывает повышенный интерес исследователей. Это обстоятельство связано с тем, что в данных сплавах термоупругое мартенситное превращение, обуславливающее ЭПФ, происходит в ферромагнитном состоянии и температура этого структурного фазового перехода чувствительна к наличию внешнего магнитного поля [2], механических напряжений [3], а также к введению примесных атомов и к отклонению от стехиометрического состава [4–6]. Так, например, замещение атомов Mn атомами Ni приводит к повышению температуры мартенситно-аустенитных переходов и к понижению точки Кюри [5]. Известно, что фазовые превращения в сплавах сопровождаются изменениями их физических свойств. Одним из наиболее чувствительных свойств к данным процессам является электрическое сопротивление, по изменению которого можно точно установить температуры начала и окончания структурного фазового перехода.

Формирование в материалах нанокристаллического состояния (НК) существенно изменяет их физические свойства [7]. Однако, систематических данных о влиянии структурного состояния сплавов системы  $Ni_2MnGa$  на их физические свойства и характер фазовых превращений в настоящее время нет. Поэтому в настоящей работе исследованы температурные зависимости электрического сопротивления сплава  $Ni_{2.14}Mn_{0.81}Fe_{0.05}Ga$  в различных состояниях структуры.

## 2. Материал и методика исследований

Поликристаллический сплав  $Ni_{2.14}Mn_{0.81}Fe_{0.05}Ga$  получен по методике, описанной в работе [2]. НК со-

стояние осуществлялось методом интенсивной пластической деформации (ИПД). Для этого из исходных поликристаллических слитков вырезались плоские диски диаметром 6 и толщиной 0.5 mm, которые при комнатной температуре подвергались сдвиговой деформации на наковальнях Бриджмена под давлением 7 GPa поворотом на угол 10°. Промежуточное структурное состояние получали отжигом НК образца в вакууме не хуже  $10^{-3}$  Pa при температуре 773 К в течение 30 минут. Измерение электросопротивления образцов проводилось четырехточечным методом.

Исследование микроструктуры крупнокристаллического (КК) образца проводилось на оптическом металлографическом микроскопе AXIOVERT 100A, оснащенном цифровой видеокамерой и компьютером. Микроструктура НК состояний сплава  $Ni_{2.14}Mn_{0.81}Fe_{0.05}Ga$  изучалась на электронном просвечивающем микроскопе JEM-2000EX.

## 3. Результаты исследований и их обсуждение

На изображении микроструктуры (рис. 1), полученном при температуре 283 К (низкотемпературная фаза), видно, что КК образец является поликристаллом со средним размером зерен порядка 0.5 mm. В зернах наблюдаются характерные мартенситные пластины. Разориентация направлений мартенситных пластин в различных зернах показывает, что границы зерен являются большеугловыми. По границам зерен отчетливо видны трещины (появляются после нескольких циклов переходов аустенит–мартенсит–аустенит), которые, очевидно, и приводят к повышенной хрупкости КК образца.

Из рис. 2 видно, что НК образец состоит из кристаллитов очень малых размеров без четких границ между

ними. Оценочный средний размер кристаллитов составляет 10 нм. Электронограмма представляет собой набор дифракционных колец, состоящих из сильно размытых по азимуту рефлексов, что указывает как на значительные внутренние напряжения, так и на большеугловые

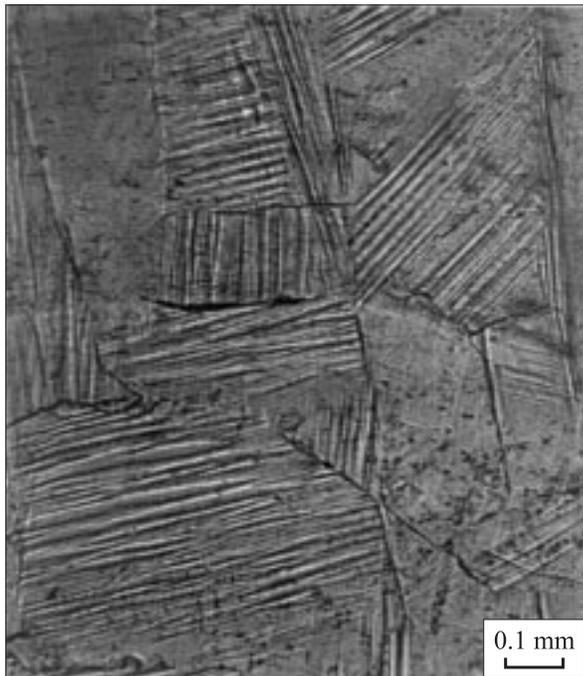


Рис. 1. Микроструктура КК образца (мартенситная фаза)

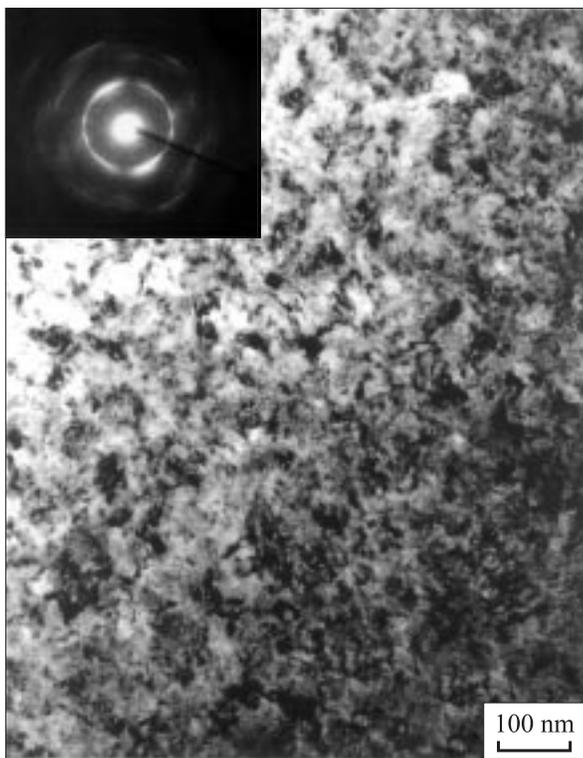


Рис. 2. Микроструктура и электронограмма НК образца.

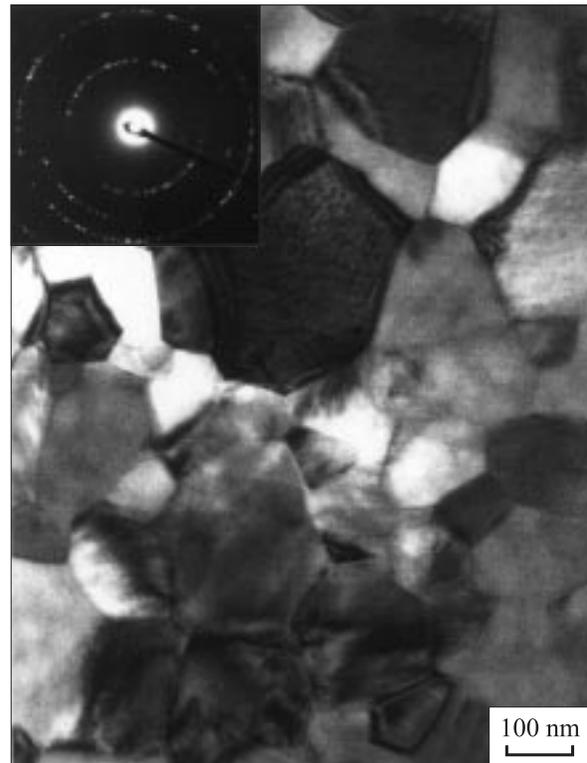
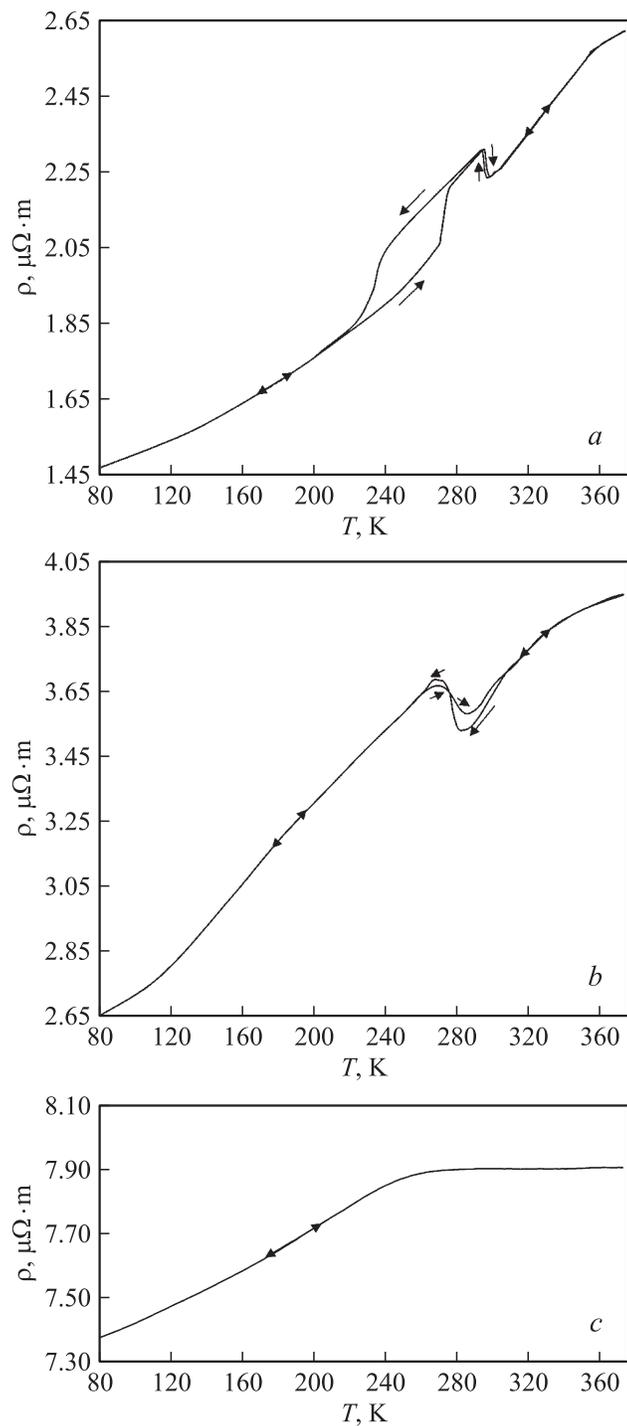


Рис. 3. Микроструктура и электронограмма рекристаллизованного образца (аустенитная фаза).

разориентировки кристаллографических осей различных кристаллитов друг относительно друга. После отжига НК образца при 773 К в его структуре (рис. 3) наблюдаются заметные изменения. Между кристаллитами (средний размер 200 нм) образовались четкие границы. В отдельных зернах появляются границы с типичным полосчатым контрастом, что указывает на произошедшие процессы рекристаллизации. Цветовой контраст между зернами свидетельствует об их разориентировке. На электронограмме, снятой с участка площадью  $0.5 \mu\text{m}^2$ , уже видны четкие неразмытые рефлексы, свидетельствующие о снятии внутренних напряжений.

На рис. 4 представлены кривые температурной зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  для трех структурных состояний. Измеренные величины  $\rho$  значительно отличаются для разных состояний структуры. Наибольшее значение  $\rho$  в НК состоянии (рис. 4, *c*) должно быть обусловлено малыми размерами кристаллитов, высокой плотностью дефектов и разупорядоченностью исследуемого сплава. Подтверждением указанного выше является и то, что наименьшие значения  $\rho$  имеют место в КК состоянии (рис. 4, *a*), а промежуточные — в отожженном (рис. 4, *b*).

Зависимость  $\rho(T)$  для КК состояния имеет достаточно сложный характер. Удельное электросопротивление при нагреве образца в интервале температур от 80 до 268 К практически линейно растет, в интервале от 270 до 273 К достаточно резко увеличивается на



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельного электросопротивления в различных структурных состояниях: *a–c* — квазикристаллическое рекристаллизованное и нанокристаллическое состояния соответственно.

$0.15 \mu\Omega \cdot m$ , далее до 294 К снова линейно возрастает и в интервале 294–297 К скачкообразно уменьшается на  $0.07 \mu\Omega \cdot m$ , а затем при более высоких температурах плавно растет, однако, в области точки Кюри на кривой появляется слабый излом. В процессе охлаждения образца наблюдаются такие же изменения  $\rho$ , однако, если в

интервале 294–297 К  $\rho$  изменяется практически обратимо, наблюдаемое в интервале 270–273 К его изменение повторяется лишь в интервале 222–242 К.

Описанный сложный характер зависимости  $\rho(T)$ , очевидно, связан с тем, что в КК образце происходит целый ряд различных фазовых превращений. Так, резкое увеличение  $\rho$  при 270 К в процессе нагрева образца должно быть обусловлено изменением периода модуляции мартенсита [8–11], который в свою очередь при 294 К начинает переходить в высокотемпературную кубическую фазу (аустенит), с чем и связано скачкообразное уменьшение удельного сопротивления при данной температуре. Действительно, аустенитная фаза является кристаллографически более высокосимметричной по сравнению с мартенситной и поэтому должна обладать меньшим удельным сопротивлением. Этот переход завершается при 297 К. В процессе охлаждения обратный переход аустенит–мартенсит происходит почти обратимо. Превращение же, связанное с модуляцией мартенсита, значительно запаздывает и протекает в более широком интервале температур.

Анализ зависимости  $\rho(T)$  образца с НК структурой показывает, что во всем исследуемом диапазоне температур изменения  $\rho$  в процессах нагрева и охлаждения носят плавный и полностью обратимый характер, свидетельствующий об отсутствии в данном состоянии структурных фазовых превращений, что должно быть обусловлено как малостью размеров кристаллитов, так и возможным разупорядочением исследуемого соединения в процессе ИПД. То, что при ИПД происходит разупорядочение упорядочивающихся соединений, показано в работах [12–14]. Однако здесь необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. В интервале 260–360 К  $\rho$  практически остается постоянным, хотя при меньших температурах наблюдается относительно быстрый рост удельного электросопротивления. Характер зависимости  $\rho(T)$  определяется рядом факторов: рассеянием свободных носителей заряда на фонах, на дефектах кристаллической структуры и на магнитных неоднородностях. Ранее нами было установлено, что исследуемый сплав в НК состоянии не проявляет ферромагнитных свойств [15] и находится в суперпарамагнитном состоянии. Возможно, такой ход  $\rho(T)$  связан с переходом из суперпарамагнитного в парамагнитное состояние при температуре около 260 К.

В структуре, полученной после отжига при 773 К, в отличие от КК состояния как в процессе нагрева, так и в процессе охлаждения образца наблюдается только одно достаточно резкое изменение  $\rho$  (рис. 4, *b*), происходящее при более низких температурах в интервале 260–290 К. Отмеченная особенность на кривой зависимости  $\rho(T)$  более отчетливо проявляется при охлаждении образца и связана с фазовым переходом аустенит–мартенсит, сопровождающимся, как и в случае КК состояния, увеличением  $\rho$ . Однако, межмартенситного модуляционного перехода в данном случае нет. Появление мартенситного перехода в рекристаллизованном образце

обусловлено не только ростом размера кристаллитов и усовершенствованием их структуры, но и, по-видимому, упорядочением соединения  $Ni_{2.14}Mn_{0.81}Fe_{0.05}Ga$  в процессе отжига. В работе [16] было установлено, что температура мартенситного превращения в стехиометрическом и близких к стехиометрическому составам сплавах  $Ni_2MnGa$  возрастает пропорционально квадрату параметра дальнего порядка. Но на снижение температуры структурного перехода должен оказывать влияние и размер зерен. Известно, что мартенситный переход происходит за счет движения дислокаций превращения, представляющих собой мартенситные ступени атомных размеров на межфазных границах. Следовательно, температура мартенситного превращения зависит от размера зерен, так как границы зерен, являясь препятствиями для движения дислокаций, ограничивают их длину свободного пробега [17]. Отсутствие межмартенситного модуляционного превращения, возможно, связано с тем, что при данных условиях отжига произошло недостаточное упорядочение соединения и увеличение размера кристаллитов для протекания этого фазового перехода. Размытие температурного диапазона структурного перехода объясняется тем, что поскольку размеры зерен в рекристаллизованном состоянии варьируются от 100 до 300 nm, соответственно начало мартенситного превращения в образце происходит неоднородно по его объему.

Авторы искренне благодарят В.В. Ховайло за предоставленные исходные образцы.

## Список литературы

- [1] В.В. Кокорин, В.А. Черненко. ФММ **68**, 6, 1157 (1989).
- [2] A.A. Cherechukin, I.E. Dikshtein, D.I. Ermakov, A.V. Glebov, V.V. Koledov, D.A. Kosolapov, V.G. Shavrov, A.A. Tulaikova, E.P. Krasnoperov, T. Takagi. Phys. Lett. A **291**, 175 (2001).
- [3] V.V. Kokorin, V.V. Martynov, V.A. Chernenko. Scripta Metal. **26**, 175 (1992).
- [4] S. Wirth, A. Liethe-Jasper, A.N. Vasil'ev, J.M.D. Coey. J. Magn. Magn. Mater. **167**, 7 (1997).
- [5] A.N. Vasil'ev, A.D. Bozko, I.E. Dikshtein, V.V. Khovailo, V.D. Buchel'nikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, V.G. Shavrov, T. Takagi, J. Tani. Phys. Rev. B **59**, 2, 1113 (1999).
- [6] V.V. Khovailo, K. Oikawa, T. Abe, T. Takagi. J. Appl. Phys. **93**, 10, 8483 (2003).
- [7] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2000). 224 с.
- [8] И.К. Засимчук, В.В. Кокорин, В.В. Мартынов, А.В. Ткаченко, В.А. Черненко. ФММ **69**, 6, 110 (1990).
- [9] V.V. Martynov, V.V. Kokorin. J. Phys. **III**, 2, 739 (1992).
- [10] W.H. Wang, Z.H. Liu, J. Zhang, J.L. Chen, G.H. Wu, W.S. Zhan. Phys. Rev. B **66**, 052411-1 (2002).
- [11] W.H. Wang, G.H. Wu, J.L. Chen, S.X. Gao, W.S. Zhan, G.H. Wen, X.X. Zhang. Appl. Phys. Lett. **79**, 8, 1148 (2001).
- [12] G.F. Korznikova, A.V. Korznikov, O. Dimitrov. Ann. Chim. Sci. Mat. **27**, 3, 35 (2002).
- [13] A.V. Korznikov, G. Tram, O. Dimitrov, G.F. Korznikova, S.R. Idrisova, Z. Pakiel. Acta Mater. **49**, 663 (2001).

- [14] И.З. Шарипов, Р.Р. Мулюков, Х.Я. Мулюков. ФММ **95**, 1, 47 (2003).
- [15] Х.Я. Мулюков, Р.Н. Имашев, И.З. Шарипов, В.В. Коледов. Труды международного семинара „Выездная секция по проблемам магнетизма в магнитных пленках, малых частицах и наноструктурных объектах“. Астрахань (2003). 134 с.
- [16] H. Hosoda, T. Sugimoto, K. Ohkubo, S. Miura, T. Mohri, S. Miyazaki. Int. J. Appl. Electromag. Mech. **12**, 9 (2000).
- [17] Г.А. Малыгин. ФТТ **42**, 8, 1469 (2000).