

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПРЕДЫСТОРИЯ КАК ПУТЬ К ОПТИМИЗАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$

¹Вальков В.И., ¹Грибанов И.Ф., ¹Головчан А.В., ¹Запорожец В.Д., ²Каменев К.В.,
³Клищенко Л.Д., ⁴Митюк В.И.

¹ГУДонецкий ФТИ им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

²CSEC and School of Engineering & Electronics, The University of Edinburgh, UK

³НУ «Киево-Могилянская Академия», Киев, Украина

⁴ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", Минск, Беларусь

Сплавы системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ в настоящее время позиционируются как «зеленые» магнитокалорические материалы, перспективные для использования в магнитных рефрижераторах. Как известно, $MnNiGe$ характеризуется мартенситным фазовым переходом из низкотемпературной орторомбической структуры типа $TiNiSi$ в высокотемпературную гексагональную структуру типа Ni_2In , температура которого при нагревании $T_{st} \sim 528K$ [1]. В литературе отмечается сильная зависимость T_{st} от состава и методики приготовления образцов, что приводит к разбросу ее значений у разных авторов. Магнитное упорядочение в основном состоянии – двойная спираль, которая при $T > 260 K$ превращается в простую спираль с точкой Нееля $T_N = 346 K$. Переход в парамагнитное (PM) состояние является типичным изоструктурным магнитным фазовым переходом 2-го рода [1].

Магнитное поведение $MnNiGe$ подвержено радикальному изменению при внешних воздействиях (легировании, специальной термообработке, наложении давления и др.). В частности, замещение атомов Mn атомами Cr приводит к сжатию решетки, понижению T_{st} и возникновению ферромагнитного (FM) состояния на месте гелимагнитной (HM) фазы. Комбинируя легирование Cr и твердофазную закалку от температуры гомогенизирующего отжига удается совместить магнитный и структурный переходы, изменив при этом характер магнитного превращения PM–FM от изоструктурного перехода 2-го рода до магнитоструктурного перехода 1-го рода, обуславливающего гигантский магнитокалорический эффект (МКЭ) [2,3]. Ранее установлено, что сжатие решетки $MnNiGe$ является критически важным моментом для возникновения FM-упорядочения, совмещения магнитного и структурного фазовых переходов и реализации гигантского МКЭ [2-4]. Однако различные способы осуществления такого сжатия имеют свои особенности влияния на физические (в том числе функциональные) характеристики данного сплава. Исследованию этого вопроса посвящена настоящая работа.

Поставленная задача решалась путем построения и сравнения фазовых P-T-диаграмм образцов, медленно или быстро охлажденных от температуры, превышающей T_{st} . В наших экспериментах быстрое охлаждение обеспечивалось твердофазной закалкой образцов в воду от температуры гомогенизирующего отжига $T_{ann} = 850^\circ C$. Выбор диапазона концентраций Cr ($0 < x < 0,11$) обусловлен отдельным существованием магнитного и структурного фазовых превращений в сплавах $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ (в том числе закаленных) при таком уровне легирования хромом. Дальнейшее увеличение содержания Cr (исследован диапазон $0 < x < 0,25$) приводит к совмещению указанных переходов сначала в закаленных, а затем и в медленно охлажденных образцах [2-3]. Для идентификации магнитных фаз и определения положения на P-T-диаграммах линий, соответствующих магнитным и магнитоструктурным фазовым переходам, измерялись температурные и полевые зависимости намагниченности в магнитных полях до 9,7кЭ при разных давлениях. Эксперименты проводились с помощью маятниковых магнитных весов с подвешенным

к концу маятника немагнитным контейнером высокого давления. Результаты представлены ниже.

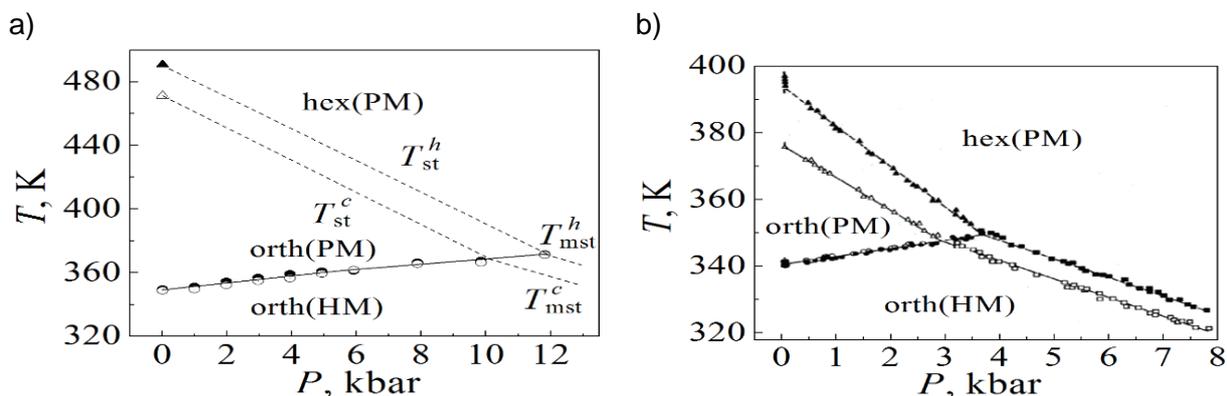


Рисунок 1 - Фазовые P – T -диаграммы образцов сплава $MnNiGe$, медленно охлажденного (а) и быстро охлажденного от $T = 300^{\circ}C$ (б) [5]. Темные и светлые символы означают соответственно нагрев и охлаждение образца в процессе структурного (\blacktriangle , \triangle), магнитного (\bullet , \circ) и магнитоструктурного (\blacksquare , \square) переходов, характеризуемых температурами T_{st} , T_m и T_{mst}

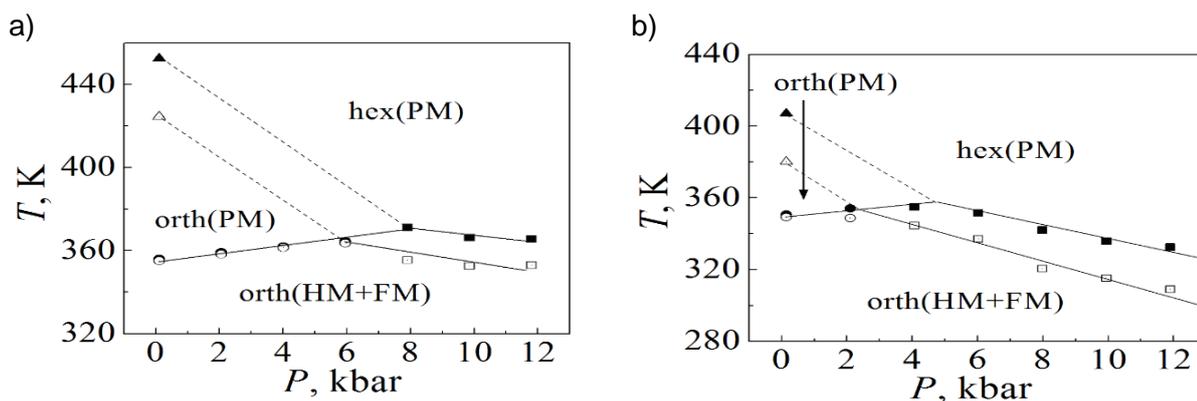


Рисунок 2 - Фазовые P – T -диаграммы образцов сплава $Mn_{0.93}Cr_{0.07}NiGe$, медленно охлажденного (а) и закаленного в воду от $T_{ann} = 850^{\circ}C$ (б). Обозначения те же, что на рис. 1.

Сравнивая P – T -диаграммы медленно и быстро охлажденных образцов (рис. 1, 2), можно сделать вывод, что интегральный эффект влияния быстрого охлаждения на магнитоструктурные свойства сплава в основном аналогичен действию давления и сводится к смещению оси ординат на P – T -диаграммах медленно охлажденных сплавов в сторону увеличения давления. Однако, как уже отмечалось, различные способы сжатия кристаллической решетки приводят к различному влиянию на физические и функциональные характеристики исследуемых сплавов, в частности на параметры магнитоструктурного перехода порядок–беспорядок и связанного с ним МКЭ. Наглядно это можно продемонстрировать на примере сплава $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$, позиционируемого как тестовый материал в системе $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($x < 0.25$), для которого уже закалка в воду от температуры гомогенизирующего отжига приводит к совмещению структурного и магнитного переходов [2,3], рис.3.

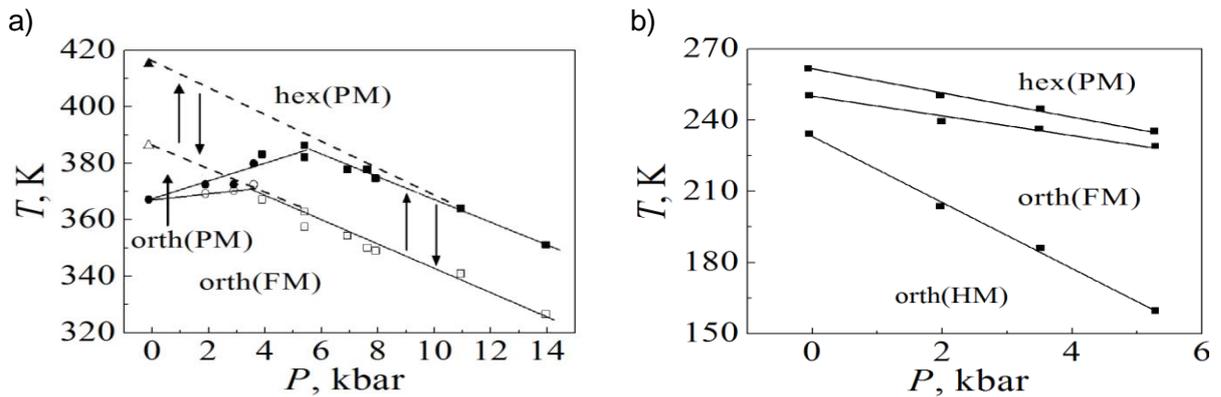


Рисунок 3 - Фазовые P - T -диаграммы образцов сплава $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$, медленно охлажденного (а) и закаленного в воду от $T_{ann} = 850^{\circ}C$ (б) [3]. Обозначения те же, что на рис. 1.

Сравнительная оценка влияния давления и термической предыстории на магнитные и магнитокалорические характеристики сплава $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ представлена на рис. 4 и 5.

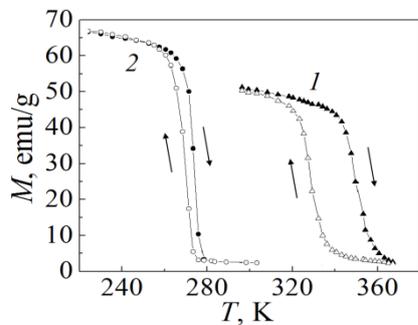


Рисунок 4 - Температурный ход намагниченности $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ в поле $B=0.97T$: 1-медленно охлажденный образец, $P = 14$ kbar; 2 – образец закален в воду от $T_{ann} = 850^{\circ}C$, $P=0$.

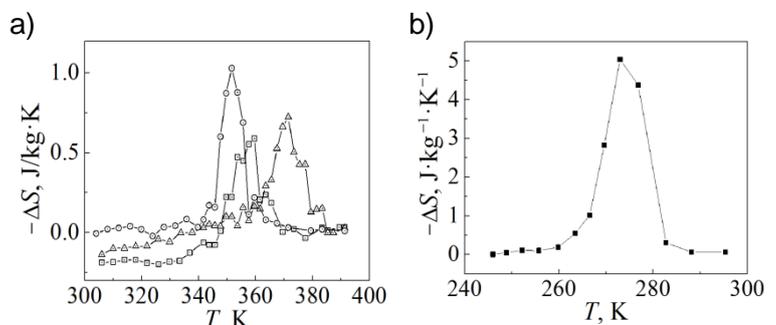


Рисунок 5 - Температурный ход скачков энтропии при намагничивании сплава $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ в поле $\Delta B = 0-1 T$. а – медленно охлажденный образец, P , kbar: \square – 0, \triangle – 8, \circ – 14; б – образец закален в воду от $T_{ann} = 850^{\circ}C$, $P = 0$.

Как видно из рис.4 и 5, имеет место существенная разница в магнитном поведении и связанном с ним МКЭ в сплаве $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ в зависимости от термической предыстории. Быстрое прохождение по температуре области мартенситного перехода в процессе синтеза образцов обеспечивает наилучшие условия для реализации гигантского МКЭ. Этот процесс, очевидно, не сводится к простому сжатию кристаллической решетки, что подтверждается рентгенодифракционным анализом параметров элементарных ячеек быстро и медленно охлажденных образцов. Выяснение механизмов влияния рассмотренной термообработки на свойства подобных магнитокалорических сплавов является необходимым условием для целенаправленного прикладного использования данной технологии.

Литература

- [1] H.Fjellvag, A.F. Andresen. JMMM 50, 291 (1985).
- [2] И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев и др. ФТВД 23, № 3, 15-22 (2013).
- [3] T. Jaworska-Gołąb, S. Baran, R. Duraj, et al. JMMM 385, 1 (2015).
- [4] А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов. ФТВД 23, № 3, 23-30 (2013).
- [5] S. Anzai, K. Ozawa. Phys. Rev. B. 18, 2173(1978).