

УДК 537.622.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНОГО СПЛАВА  
ГЕЙСЛЕРА  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  С ПОМОЩЬЮ ЭКСТРАКЦИОННОГО  
МАГНИТНОГО КАЛОРИМЕТРА**

**А. В. Маширов<sup>1,2</sup>, А. П. Каманцев<sup>1,2</sup>, Е. Т. Дильмиева<sup>1</sup>, Я. Цвик<sup>2</sup>, В. Нижанковский<sup>2</sup>,  
И. С. Терешина<sup>2,3</sup>, Б. Эрнандо<sup>4</sup>, Л. Гонзалес<sup>4</sup>, В. Вега<sup>4</sup>, В. В. Коледов<sup>1,2</sup>, В. Г. Шавров<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур,  
г. Вроцлав, Польша

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

<sup>4</sup>Университет Овьедо, г. Овьедо, Испания

Статья получена 1 декабря 2014 г.

**Аннотация.** В работе исследуется мультифункциональный сплав Гейслера  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  в области магнитоструктурного фазового перехода, а также прямым методом магнитокалорический эффект (МКЭ) с использованием экстракционного магнитного калориметра в полях Биттеровского магнита до 14Тл. Привлекательной особенностью данного сплава является завершение метамагнитоструктурного перехода из слабомагнитного мартенсита в ферромагнитный аустенит при температуре 274,9 К. Это делает данный сплав очень удобной моделью для изучения обратного МКЭ. Проведены измерения МКЭ при начальной температуре 274,9 К в адиабатическом и квазиизотермическом режимах. Обнаружено, что максимальный МКЭ в адиабатическом режиме равен -2,64К и достигается в магнитном поле 6Тл. Максимальный МКЭ в изотермическом режиме равен 2100Дж/кг в магнитном поле 8Тл. Дальнейшее увеличение магнитного поля до 14 Тл не приводит к увеличению МКЭ.

**Ключевые слова:** магнитокалорический эффект, магнитоструктурный фазовый переход, сплавы Гейслера, прямой метод измерения, экстракционный

магнитный калориметр, Биттеровский магнит.

**Abstract.** In this paper the multi-functional Heusler alloy  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  is studied in the temperature region near magnetostructural phase transition by the direct method using the extraction calorimeter method in the magnetic fields of the Bitter coil magnet up to 14T. An attractive feature of this alloy is that the transition from weakly magnetic metamagnetostructural martensite to ferromagnetic austenite takes place at the temperature of 274.9 K. This makes this alloy is very convenient model for studying the inverse MCE. The measurements of the MCE at the initial temperature 274.9 K in an adiabatic and quasiisothermal conditions are done. It was found that the maximum MCE in the adiabatic regime is -2,64K in a magnetic field 6T. The maximum MCE in isothermal mode is 2100 J/kg in a magnetic field 8T. Further increase of the magnetic field to 14T does not improve the MCE.

**Key words:** magnetocaloric effect, magnetostructural phase transition, Heusler alloys, direct measurement method, extraction magnetic calorimeter, Bitter magnet.

## Введение

Магнитокалорический эффект (МКЭ) в сплавах Гейслера системы Ni-Mn-X (X=Ga, In, Sn) привлекает в последние годы большое внимание исследователей. В этих сплавах наблюдается весьма интересное сочетание магнитных, метамагнитных и структурных переходов. Сплавы этого семейства отличаются высокой чувствительностью свойств к магнитному полю вблизи комнатной температуры, а также технологичностью. Сплавы Гейслера считаются перспективными кандидатами на роль основы для новой технологии магнитного охлаждения вблизи комнатной температуры [1-5]. В большинстве экспериментальных работ для оценки МКЭ либо проводят измерение намагниченности образцов в зависимости от температуры и по этим данным на основании соотношения Максвелла косвенно определяют значение магнитной составляющей энтропии от температуры [1-3], либо прямым методом измеряют значение изменения температуры образца в адиабатических условиях, как

правило, в магнитных полях до 3 Тл [4,5]. Таким образом, для большинства перспективных магнитокалорических материалов остается не ясен вопрос – какое количество тепла магнитокалорический материал может отдать или забрать из окружающей среды при включении/выключении магнитного поля за счет МКЭ в изотермическом режиме. Без ответа на этот вопрос не возможно реально оценить перспективы практического создания твердотельных магнитных холодильников. В данной работе используется новая методика прямого измерения МКЭ в сильном магнитном поле (до 14 Тл) [6, 7], позволяющая количественно определить значение МКЭ материала при адиабатических условиях ( $\Delta T$ -эффект) и в изотермическом режиме ( $\Delta Q$ -эффект). Цель работы – исследование обратного МКЭ в сплаве Гейслера Ni-Mn-In-Co с метамагнитным структурным переходом. Для повышения точности измерения за счет снижения времени измерения применена методика экстракции образца из области максимального магнитного поля Биттеровского магнита.

## 1. Образцы и методика эксперимента

### 1.1. Образцы

Для исследования были синтезировано четыре образца сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-In-Co (табл. 1). Первоначально были подготовлены навески порошков высокочистых металлов (99,99%) Ni, Mn, In, Co массой около 30 г каждая. Взвешивание порошков металлов производилось на весах ViBRA AF с погрешностью измерения  $\pm 0,1$  мг.

Таблица 1.

№ п/п	Атомные концентрации образцов $Ni_xMn_zIn_yCo_n$	Маркировка
1	$Ni_{43}Mn_{37,65}In_{12,35}Co_7$	7-3
2	$Ni_{43}Mn_{37,7}In_{12,3}Co_7$	7-4
3	$Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$	7-5
4	$Ni_{43}Mn_{37,9}In_{12,1}Co_7$	7-6

Перед плавкой навески подвергались прессованию на гидравлическом прессе в пресс-форме при давлении 80МПа. Затем компримированные образцы помещались с рабочей камерой на медный водоохлаждаемый кристаллизатор вакуумной дуговой печи (аргонно-дуговая плавка), где в атмосфере аргона производилось плавление с тремя переворотами и четырьмя переплавками.

После плавки образцов с целью гомогенизации производился их отжиг при температуре 900°C в течение 48 часов в вакуумной печи CarboliteSTF 16/180 при давлении  $(0.96-6.18) \cdot 10^{-1}$  Па. Достижение температуры отжига производилось со скоростью 15°C/мин, а охлаждение образцов происходило естественным образом в вакууме до комнатной температуры. После отжига образцы подвергались поперечной резке на электроэрозионном станке.

## **1.2. Экстракционный магнитный калориметр на основе Биттеровского магнита**

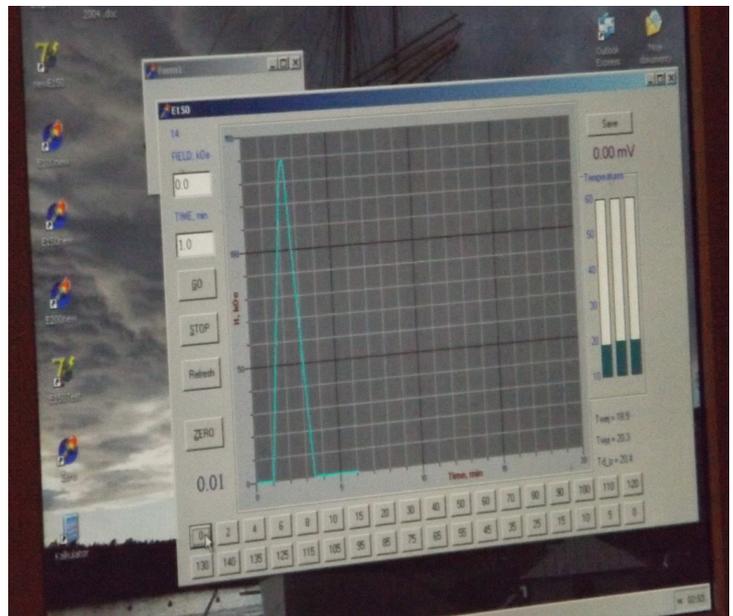
Для измерения МКЭ вставка с исследуемыми образцами периодически помещалась в рабочую зону Биттеровского магнита E150 (рис.1а). Биттеровский магнит E150 мощностью 4,2 МВт Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша) может создавать максимальное магнитное поле напряженностью 145 кЭ и имеет рабочее отверстие 34 мм.

Управление Биттеровским магнитом E150 автоматическое и осуществляется посредством персонального компьютера. Оператор Биттеровского магнита E150 при помощи компьютерной программы задает режим работы магнита (величину и направление создаваемого магнитного поля, время включения магнита). На рис. 1б показан монитор компьютера рабочего места оператора, где отображается процесс включения и выключения магнитного поля заданной величины до 140 кЭ (ось Y – напряженность магнитного поля, шкала деления 10 кЭ; ось X – соответствующее время в минутах, цена деления 1 минута). В приведенном случае магнитное поле сначала увеличивали с 0 Э до 140 кЭ за 1,25 минуты, затем уменьшали с 140 кЭ

до 0 Э за такое же время (голубая линия). Данная скорость включения магнитного поля является максимальной, поэтому для увеличения скорости изменения магнитного поля, воздействующего на образец (до 10-12 секунд), использовалась экстракция измерительной вставки из магнита. Медиа-файл на рис. 4 показывает принцип измерения МКЭ, а медиа-файл на рис. 5 показывает процесс экстракции: погружение, а затем извлечение вставки термостата с образцом в рабочую зону Биттеровского магнита.



а)



б)

Рис. 1. (а) общий вид Биттеровского магнита E150, (б) окно компьютерной программы управления Биттеровским магнитом E150

### 1.3. Измерительная вставка экстракционного магнитного калориметра

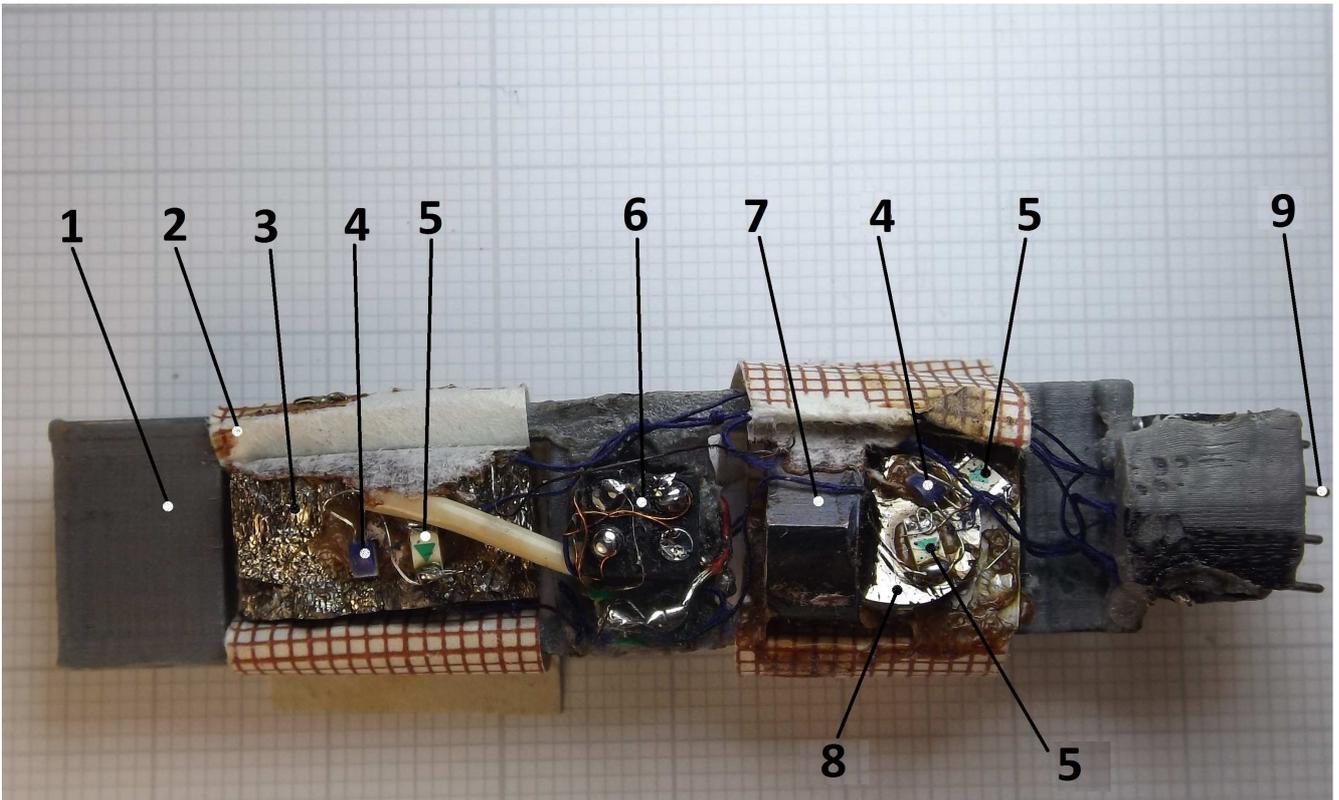
Измерительная вставка предназначена для одновременного измерения МКЭ в адиабатическом режиме ( $\Delta T$ -эффект) и в изотермическом режиме ( $\Delta Q$ -эффект). Вставка состоит из текстолитового держателя (1 на рис. 2а), на

котором при помощи бумаги и хлопчатобумажных нитей (2) закреплен массивный образец  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  (3) (Sample\_1 на рис. 2б). Предприняты меры, для того чтобы исследуемый образец не касался во избежание теплового контакта текстолитового держателя. К массивному образцу теплопроводящим клеем приклеены терморезистор (4) и диод (5) для измерения изменения температуры образца при проведении эксперимента. В разьеме (6) установлен датчик Холла, для измерения магнитного поля в процессе экстракции.

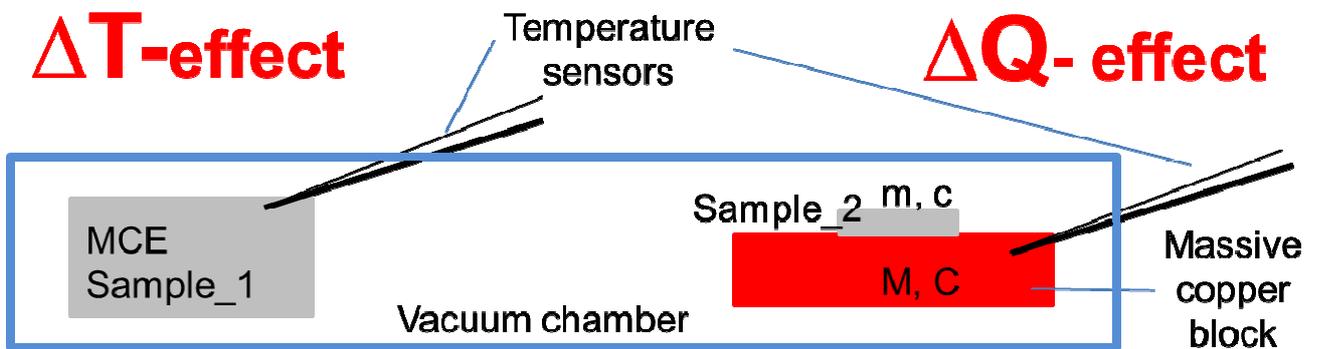
К массивному немагнитному блоку (7) теплопроводящим клеем приклеен малый образец  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  (8) (Sample\_2), на котором также установлены терморезистор (4) и диод (5). К массивному немагнитному блоку приклеен терморезистор (4).

Установка содержит: Биттеровский магнит с системой управления, ледяной криостат, в который помещена вакуумная камера, в которой размещена измерительная вставка, систему сбора данных от датчиков температуры и датчика Холла и экстрактор вставки, в качестве которого использовался трос, протянутый через блок, закрепленный над магнитом.

Измерения производятся следующим образом: включается Биттеровский магнит, далее при помощи экстрактора ледяной термостат вместе с вакуумной камерой и измерительной вставкой опускается в рабочую зону магнита, при этом датчик Холла фиксирует изменение магнитного поля, а датчики температуры фиксируют изменение температур массивного образца и немагнитного блока, на котором размещен малый образец. После того как температуры массивного образца и немагнитного блока установятся, ледяной термостат вместе с вакуумной камерой и измерительной вставкой извлекают из рабочей зоны магнита. Процедуру погружения и извлечения из рабочей зоны магнита назовем экстракцией.



a)



б)

Рис. 2. а) фотография измерительной вставки с образцами: текстолитовый держатель (1); бумага, закрепляемая при помощи хлопчатобумажных нитей (2); массивный образец NiMnInCo (3); терморезистор (4); диод (5), для измерения изменения температуры образца при проведении эксперимента; разъем (6) с установленным датчиком Холла; массивный немагнитный блок (7); малый образец NiMnInCo (8), приклеенный к немагнитному блоку (7); контакты (9); б) схема размещения исследуемых образцов и датчиков на измерительной вставке.

Экстракции совершаются несколько раз при постоянном значении магнитного поля, затем значение магнитного поля меняют и экстракцию повторяют.

В адиабатическом режиме  $\Delta T$ -эффект измеряется прямым методом, и изменение показаний датчика температуры при погружении и извлечении калориметра принимается за значение  $\Delta T$ -эффекта.

В квазиизотермическом режиме  $\Delta Q$ -эффект вычисляется, используя значение температуры, измеряемое датчиком, установленным на немагнитном блоке. Для чего измеряется разница температуры немагнитного блока после извлечения калориметра из рабочей зоны магнита  $T_{e2}$  и температуры перед извлечением  $T_{e1}$ , т.е.  $\Delta T_e = T_{e2} - T_{e1}$ . Эта разница температур подставляется в формулу для определения  $\Delta Q$ -эффекта при извлечении калориметра из рабочей зоны магнита [6,7]:

$$\Delta q_e = \frac{M_b}{m} \cdot C_b \cdot \Delta T_e .$$

Здесь  $M_b$  – масса немагнитного блока,  $m$  – масса малого образца,  $C_b$  – удельная теплоемкость материала немагнитного блока.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

### 2.1. Магнитные свойства метамагнитного сплава Гейслера $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$

Для исследования  $\Delta T$ - и  $\Delta Q$ -эффектов был выбран метамагнитный сплав Гейслера  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$ , характерные температуры фазовых превращений которого наиболее близки к комнатным. Температуры метамагнитоструктурного фазового перехода были определены при помощи измерения зависимости намагниченности от температуры в магнитных полях 0.005, 1, 2, 3 Тл (рис. 3а) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 4). На рис. 4 видно, что температуры начала и конца прямого и обратного мартенситного перехода равны, соответственно:  $M_s = 278$  К,  $M_f = 264$  К и  $A_s = 305$  К,  $A_f = 320$  К, а точка Кюри равна 422 К.

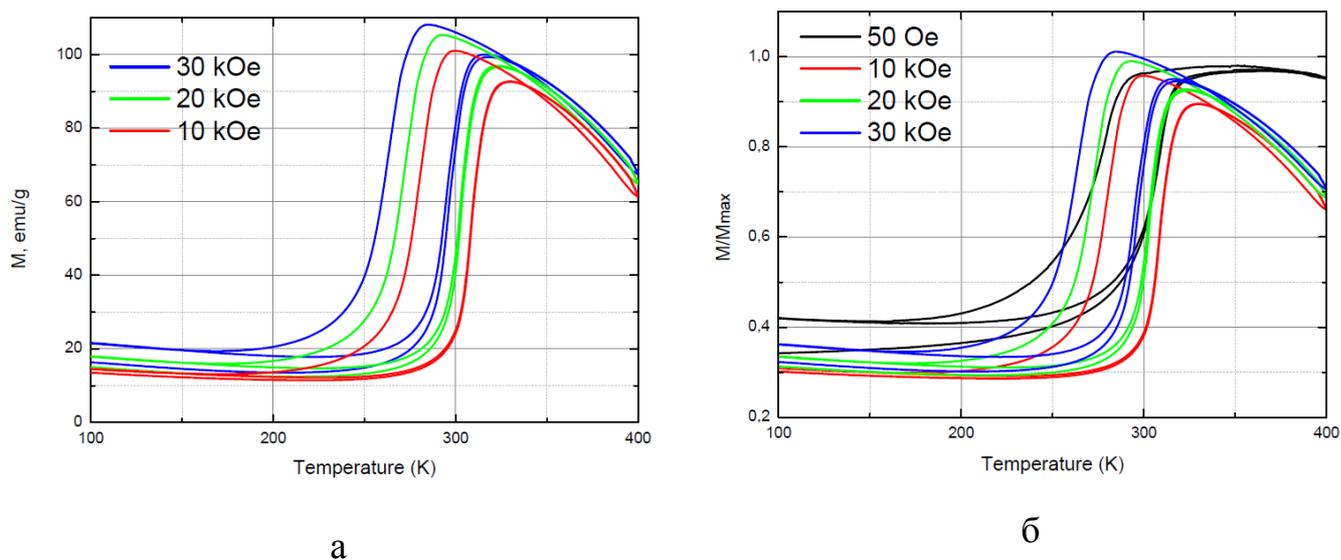


Рис. 3. Значение намагниченности образца  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  в зависимости от температуры в различных магнитных полях, полученные на вибрационном магнитометре VersaLab Quantum Design.

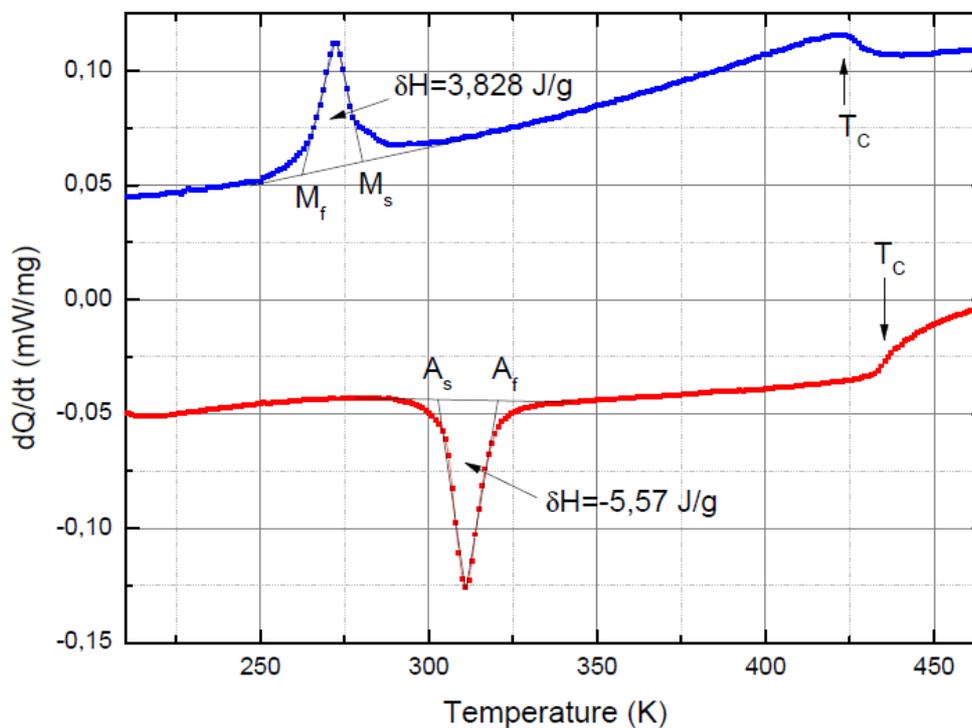


Рис. 4. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для образца  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$ .

Температурные зависимости намагниченности показывают, что при переходе из высокотемпературного ферромагнитного аустенита в низкотемпературный мартенсит наблюдается резкое падение намагниченности (рис.3а). На рис. 3б показаны температурные зависимости нормированных значений намагниченности, по данным которых можно заключить, что в соответствии с уравнением Клайперона-Клаузиуса включение магнитного поля приводит к уменьшению характерных температур метамагнитоструктурного перехода с коэффициентом  $k=-7,5\text{K/Тл}$ . Этот переход сопровождается обратным МКЭ.

## **2.2. $\Delta T$ -эффект при температуре термостатирования 274,9К**

На рисунке 5 приведены зависимости изменения температуры массивного образца (масса 1,542г) и значения магнитного поля от времени в процессе экстракционного эксперимента при начальной температуре образца и температуре термостатирования равной 274,9 К. Черная линия показывает значение магнитного поля до 14Тл, которое устанавливается Биттеровским магнитом, синяя – адиабатическое изменение температуры массивного образца ( $\Delta T$ -эффект) в процессе экстракции.

При постоянном магнитном поле квазипериодичное изменение значений температуры образца (синяя кривая) показывает что, при вводе исследуемого образца в рабочую область магнита наблюдается резкое уменьшение температуры образца. Это и есть обратный МКЭ. При выводе из рабочей области магнита исследуемого образца, его температура увеличивается практически до первоначального значения (см. рис. 6-7).

Можно заметить, что температурный дрейф, который сопровождает окончание экстракции, в процессе всего эксперимента, длящегося около 600 секунд, достигает около 2К.

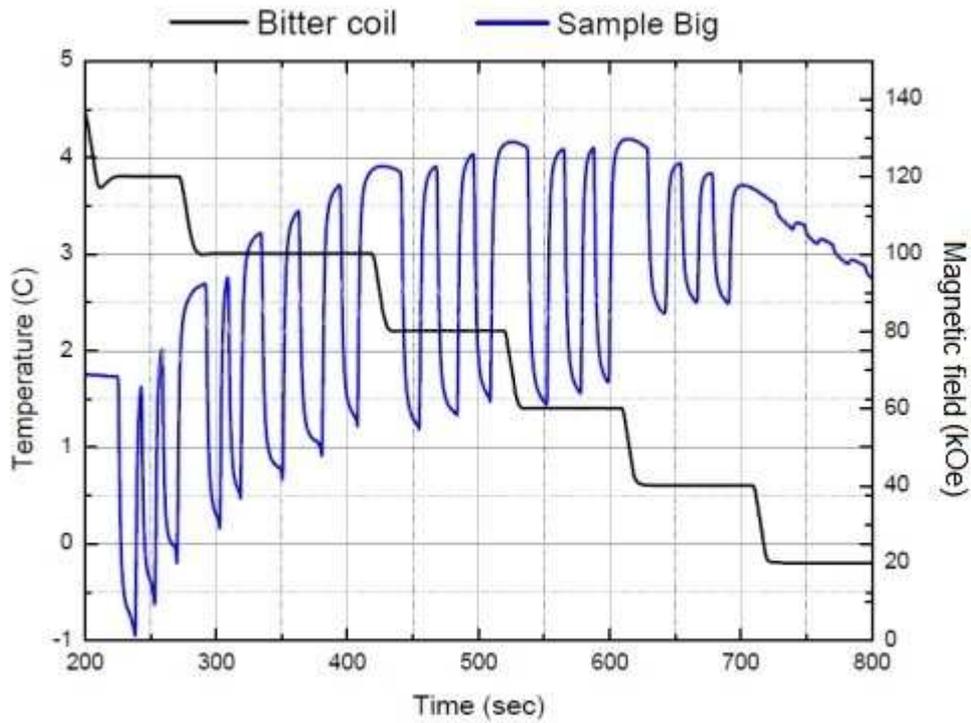


Рис. 5. Зависимость изменения температуры большого образца (синяя линия) от прикладываемаемого магнитного поля (черная линия) во временной развертке при температурах термостатирования 274,9 К.

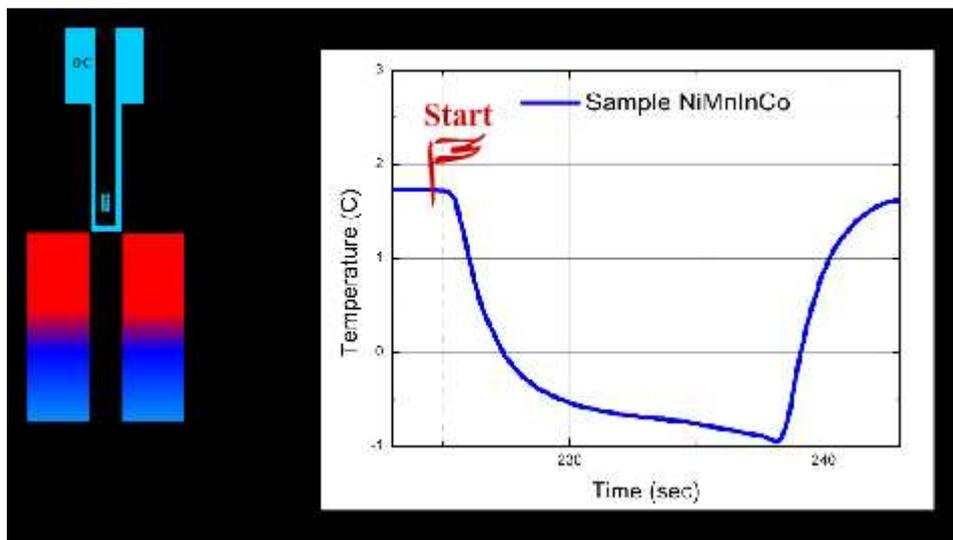


Рис. 6. Схематичная демонстрация единичной экстракции (слева) и адиабатическое изменение температуры образца по времени в процессе экстракции (справа).

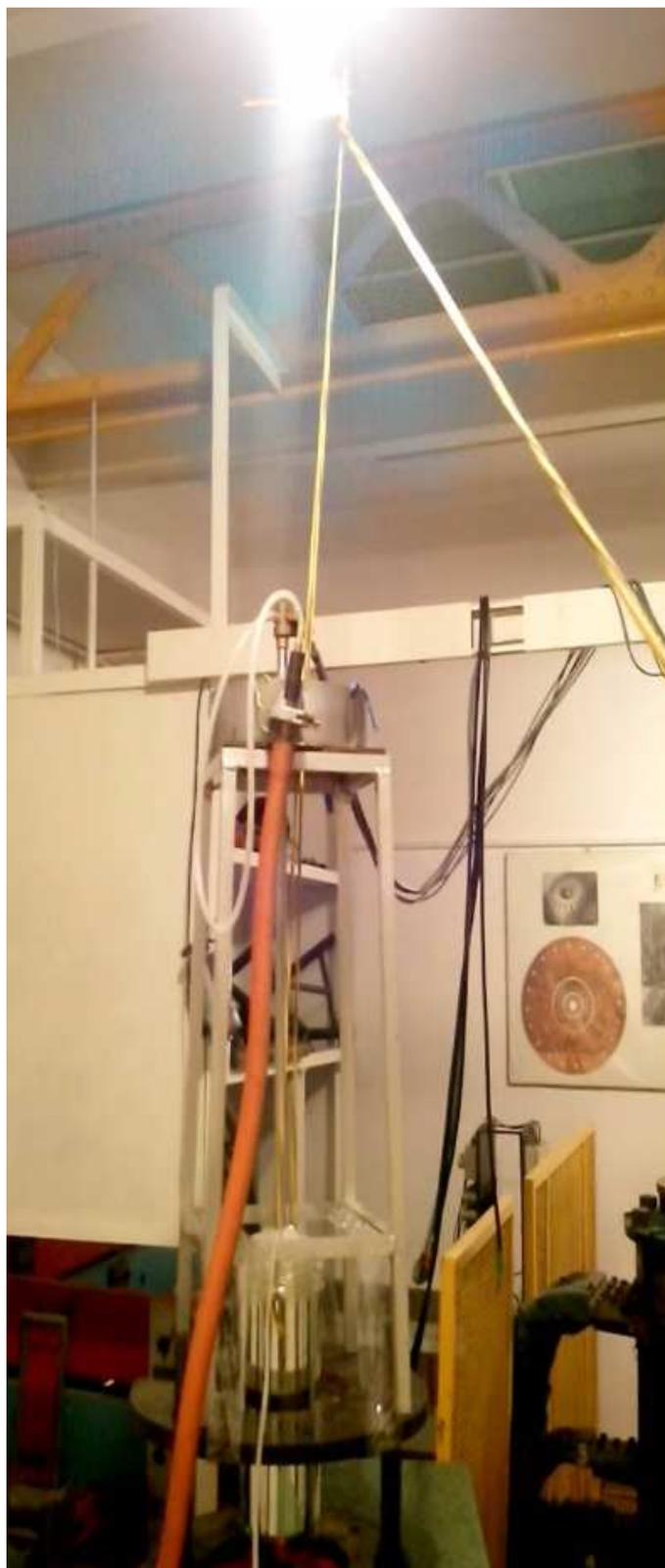


Рис. 7. Реальная демонстрация экстракции: ледяной термостат, вместе с вакуумной камерой и измерительной вставкой извлекают из рабочей зоны магнита, а затем погружают.

Была проведена серия экстракционных экспериментов в различных полях при начальной температуре термостатирования 274,9 К. Полученные данные  $\Delta T$ -эффекта приведены на рис.8. На этом рисунке видно, что в образце  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  наблюдается так называемое насыщение обратного МКЭ при температуре термостатирования 274,9 К: при превышении предельного значения магнитного поля значение  $\Delta T$ -эффекта не уменьшается. Значение предельного поля для данного образца равно 6Тл.

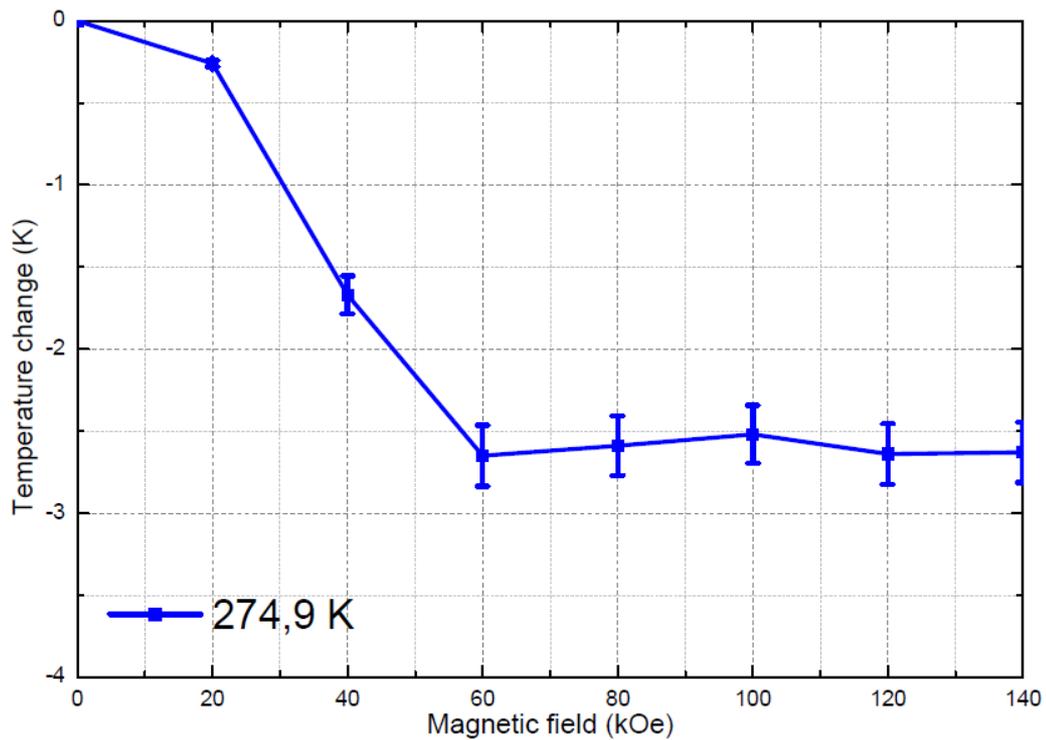


Рис. 8. Значения  $\Delta T$ -эффекта при температуре термостатирования 274,9 К в магнитном поле до 14Тл.

Указанное насыщение МКЭ связано с тем, что инициированный магнитным полем метамагнитоструктурный фазовый переход из слабомагнитного мартенсита в ферромагнитный аустенит происходит полностью. При достижении предельного значения магнитного поля в образце фаза слабомагнитного мартенсита вся переходит в фазу ферромагнитного аустенита. По-видимому, первое упоминание предельного магнитного поля для материалов с обратным МКЭ дано в работе [8], в которой описан обратный МКЭ в сплаве FeRh.

### 2.3. $\Delta Q$ -эффект при температуре термостатирования 274,9К

Значение  $\Delta Q$ -эффекта определялось, по результатам измерения изменения температуры в процессе экстракции массивного немагнитного блока (материал блока – медь,  $C_p=385$  Дж/кг·К,  $M=4,896$ г), к которому теплопроводящим клеем был приклеен исследуемый образец  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  массой  $m=0,285$ г.

На рисунке 9 представлена полевая зависимость  $\Delta Q$ -эффекта, полученная в процессе экстракции в различных магнитных полях до 14 Тл, при начальной температуре 273К (использован ледяной термостат). Из данного рисунка видно, что максимальное значение  $\Delta Q$ -эффекта достигается при экстракции в магнитном поле 8Тл и выше. Данное максимальное значение  $\Delta Q$ -эффекта, как и максимальное значение  $\Delta T$ -эффекта, объясняется тем, что при начальной температуре эксперимента 274,9 К весь объем исследуемого вещества претерпевает магнитоиндуцированный метамагнитоструктурный фазовый переход: слабомагнитный мартенсит в ферромагнитный аустенит при 8 Тл и наоборот при снятии поля (при экстракции из магнита).

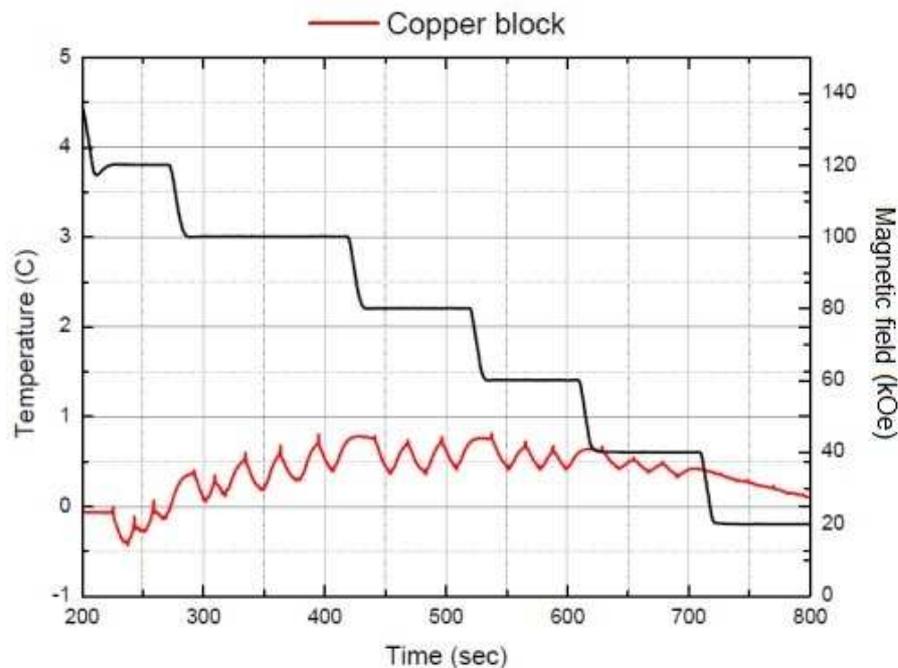


Рис.9. Зависимость изменения температуры немагнитного блока (красная линия) от прикладываемого магнитного поля (черная линия) во временной развертке при температуре термостатирования 274,9 К

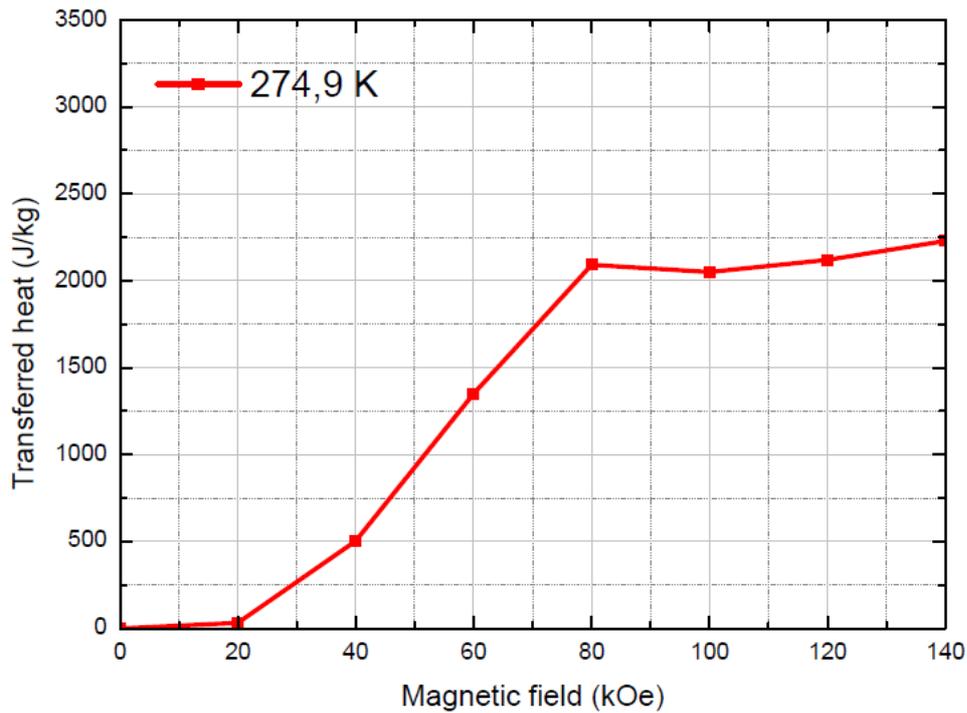


Рис.10. Полевая зависимость  $\Delta Q$ -эффекта при температуре термостатирования 274,9 К при экстракции в магнитном поле до 14Тл.

Можно предположить, что максимальное значение  $\Delta Q$ -эффекта при экстракции должно соответствовать количеству тепла, выделяемому исследуемым образцом в результате полного прямого метамагнитоструктурного фазового перехода из ферромагнитного аустенита в слабомагнитный мартенсит в магнитном поле. Однако, для образца  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  значение скрытой теплоты фазового перехода индуцированного магнитным полем 8Тл и выше, равное 2100Дж/кг, меньше скрытой теплоты измеренной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 4) в нулевом магнитном поле (3828 Дж/кг) почти в два раза. Можно заключить, что приложение магнитного поля в квазиизотермических условиях к образцу сплава  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  уменьшает его скрытую теплоту метамагнитоструктурного фазового перехода. Аналогичная закономерность, уже наблюдалась в работе [6], где для образца состава  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{37,8}\text{In}_{12,2}\text{Co}_7$  найдено, что значение  $\Delta Q$ -эффекта при плавном включении магнитного поля до

8Тл равно 2000 Дж/кг, а значение скрытой теплоты, измеренной методом дифференциальной сканирующей калориметрии в нулевом магнитном поле равно 3200 Дж/кг.

Таким образом, в нашей работе в целом качественно подтверждены результаты работы [6], однако, погрешность измерения  $\Delta T$ -эффекта существенно уменьшена с 25-30% до 5-7%.

### 3. Заключение

Сформулируем основные результаты работы:

1. Реализована методика экстракционного магнитного калориметра с возможностью прямого измерения адиабатического изменения температуры образца, происходящего в результате МКЭ, а также измерения в изотермических условиях количества тепла выделяемого-поглощаемого образцом при включении-выключении магнитного поля до 14Тл. Время экстракции состоящее из времени погружения криостата в магнит и извлечения его равно 14-18 сек. Наблюдение динамики изменения температуры показало, что экстракционный эксперимент позволяет определить значение  $\Delta Q$ -эффекта максимальное при полном фазовом переходе индуцированном магнитным полем 6-8 Тл.

2. При исследовании обратного МКЭ в образце сплава Гейслера  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  обнаружено, что максимальный обратный МКЭ ( $\Delta T$ -эффект) наблюдается при температуре образца равной температуре начала обратного метамагнитоструктурного перехода слабомагнитного мартенсита в ферромагнитный аустенит и равен  $-2,64 \pm 7\% K$  при прикладываемом магнитном поле 6 Тл и выше. Приложение магнитного поля свыше 6 Тл до 14 Тл при температуре образца близкой к температуре начала обратного метамагнитоструктурного перехода мартенсит-аустенит не приводит к увеличению  $\Delta T$ -эффекта в пределах ошибки эксперимента.

3. Обнаружено что, максимальное количество тепла выделяемое образцом при экстракции ( $\Delta Q$ -эффект) равно 2100Дж/кг при минимальном прикладываемом

магнитном поле 8 Тл. При экстракции в магнитных полях свыше 8Тл до 14 Тл при температуре термостатирования близкой к температуре начала обратного метамагнитоструктурного перехода мартенсит-аустенит наблюдается постоянное значение количества тепла выделяемого образцом равное максимальному (2100Дж/кг) в пределах ошибки эксперимента.

4. Наблюдаемые постоянные значения максимальных  $\Delta T$ - и  $\Delta Q$ -эффектов свидетельствуют о том, что в сплаве  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  полный магнитоиндуцированный метамагнитоструктурный фазовый переход происходит в полях 6-8Тл.

5. Прикладываемое магнитное поле в квазиизотермических условиях для образца  $Ni_{43}Mn_{37,8}In_{12,2}Co_7$  уменьшает скрытую теплоту метамагнитоструктурного фазового перехода.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-22-00279).

### Литература

1. Kainuma R., Imano Y., Ito W. et al. // Nature. 2006. V. 439. P. 957.
2. Enric Stern-Taulats, Pedro O. Castillo-Villa, Lluís Mañosa et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 173907.
3. Baris Emre, Süheyla Yüce et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 213905.
4. Krenke T., Duman E., Acet M. et al. // Nature Mater. 2005. V. 4. P. 450.
5. Pramanick S., Chatterjee S., Giri S. et al. // J. Alloys and Comp. 2013. V. 578. P. 157.
6. A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2014. V. 78. № 9. P. 1180–1182.
7. A. Kamantsev, V. Koledov et al. // EPJ Web of Conferences. 2014. V. 75. P. 04008.
8. Анноразов М.П. Магнитный фазовый переход антиферромагнетизм-ферромагнетизм в сплавах железо-родий и использование его для магнитного

охлаждения: Диссертация на соискание ученой степени доктора ф.-м. наук:  
01.04.11. – М. 1993. – 302 с.