ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2024, том 519, с. 32–36

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.014;544.016

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Ni–Mn–In–Sb ПРИ ОТСУТСТВИИ РАСПЛАВА

© 2024 г. М. Н. Смирнова[1,*], Г. Д. Нипан[1], О. Н. Пашкова[1], Г. Е. Никифорова[1]

Представлено академиком РАН Ю.Г. Горбуновой 19.11.2024 г.
Поступила 25.11.2024 г.
После доработки 22.12.2024 г.
Принято к публикации 27.12.2024 г.

Методом топологического моделирования при использовании концентрационных диаграмм тройных систем Ni–Mn–In, Ni–Mn–Sb, Ni–In–Sb и Mn–In–Sb и фрагментарных экспериментальных данных по фазовым равновесиям с участием интерметаллидов Гейслера $Ni_2Mn_{1+x}(In,Sb)_{1-x}$ впервые построена изобарно-изотермическая субсолидусная концентрационная диаграмма четверной системы Ni–Mn–In–Sb.

Ключевые слова: фазовые равновесия, твердые растворы, многокомпонентные системы

DOI: 10.31857/S2686953524060056, **EDN:** BOQUVL

ВВЕДЕНИЕ

Среди кристаллических фаз, образующихся в системе Ni–Mn–In–Sb, особый интерес представляют интерметаллиды Гейслера условного состава $Ni_2Mn_{1+x}(In,Sb)_{1-x}$ [1–7], обладающие магнитоиндуцируемыми эффектами – калорическим, резистивным и памятью формы в сочетании с мартенситным полиморфным превращением: при снижении температуры кубическая аустенитная структура $L2_1$ (*Fm*-3*m*) переходит в тетрагональную структуру $L1_0$ (*P*4/*mmm*) или модулированные метастабильные структуры 5M (10M) и 7M (14M) [8]. Изменение соотношения компонентов в $Ni_2Mn_{1+x}(In,Sb)_{1-x}$ позволяет управлять температурами Кюри T_c и мартенситного превращения T_m, что сказывается на магнитокалорическом эффекте (**МЭ**) при магнитоструктурном переходе. Например, благодаря появлению и сосуществованию нескольких мартенситных структур, уменьшается температурный гестерезис для МЭ, что важно при потенциальном применении в хладоустановках.

Свойства интерметаллидов $Ni_2Mn_{1+x}(In,Sb)_{1-x}$, принадлежащих ограниченному твердому раствору в системе Ni–Mn–In–Sb, связаны не только с соотношением компонентов (химическим составом), но и с фазовым состоянием, на которое влияют температура и давление при синтезе. Для сохранения гомогенности, определяющей воспроизводимость свойств твердого раствора, необходимо знание фазовых равновесий, в которых твердый раствор принимает участие. В сжатой наглядной форме такие сведения содержит фазовая диаграмма.

Целью исследования явилось построение изобарно-изотермической субсолидусной концентрационной диаграммы Ni–Mn–In–Sb методом топологического моделирования [9] при использовании концентрационных диаграмм тройных систем Ni–Mn–In [10], Ni–Mn–Sb [11, 12], Ni–In–Sb [13] и Mn–In–Sb [14] и фрагментарных экспериментальных данных для четверной системы Ni–Mn–In–Sb [1–7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллические фазы и субсолидусные концентрационные диаграммы тройных систем [10–14] до появления расплава In (~429 K) представлены в рамках тетраэдра Ni–Mn–In–Sb на рис. 1а. Для упрощения ограниченные твердые растворы на основе Ni (*Fm*-3*m*), Mn (*I*-43*m*), Sb (*R*-3*m*), In (*I*4/*mmm*), бинарных интерметаллидов Ni_3Mn ($L1_2$, *Pm*-3*m*), Ni_2Mn, NiMn ($L1_0$, *P*4/*mmm*), Ni_3Sb (*Pmmm*), Ni_5Sb_2 (*C*2), NiSb ($P6_3/mmc$), $NiSb_2$ (*Pnnm*), Mn_2Sb (*P*4/*nmm*), MnSb ($P6_3/mmc$), Ni_3In ($P6_3/mmc$), Ni_2In ($P6_3/mmc$), $Ni_{13}In_9$ (*C*12/*m*1), NiIn (*P*6/*mmm*), Ni_2In_3, (*P*-3*m*1), Ni_3In_7 (*Im*-3*m*), Mn_3In (*P*-43*m*), InSb (*F*-43*m*) и тройных интерметаллидов Ni_2MnIn ($L2_1$, *Fm*-3*m*) [10],

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071 Москва, Россия*
[*]*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru*

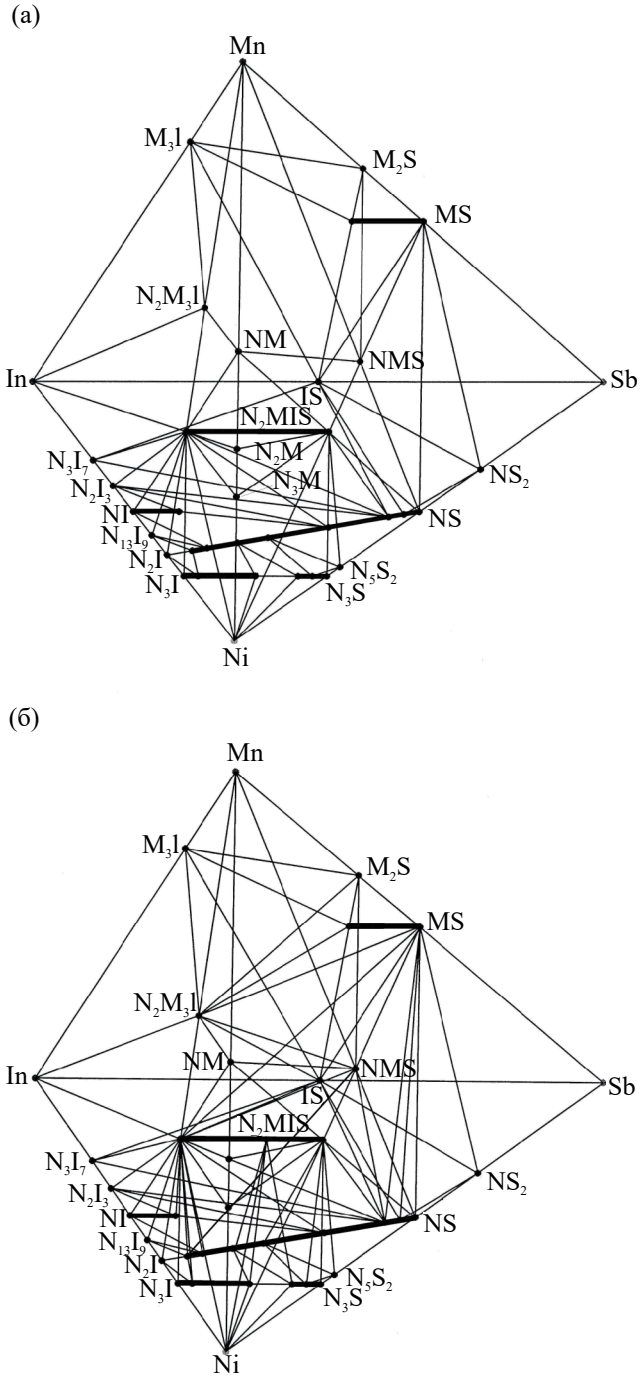

Рис. 1. Диаграммы тройных систем в рамках тетраэдра Ni–Mn–In–Sb (а) и изобарно-изотермическая диаграмма системы Ni–Mn–In–Sb (б) ниже 429 K.

Ni_2Mn_3In ($B2$, Fd-$3m$) [10], Ni_2MnSb ($L2_1$, Fm-$3m$), NiMnSb ($C1_b$, F-$43m$) [11, 12] не рассматриваются, и фигуративными точками отмечены стехиометрические составы фаз, обозначенные с помощью первых символов N, M, I и S элементов Ni, Mn, In и Sb соответственно. Фигуративными отрезками отмечены твердые растворы $Ni_3(In,Sb)$ ($P6_3/mmc$), $Ni_3(Sb,In)$ ($Pmmm$), $NiSb_{1-x}In_{0.5x}$ ($P6_3/mmc$), Ni(In,Sb) ($P6/mmm$) системы Ni–In–Sb [13], твердый раствор Mn(Sb,In) ($P6_3/mmc$) [15] системы Mn–In–Sb [14] и твердый раствор $Ni_2Mn(In,Sb)$ ($L2_1$, Fm-$3m$) [1–7]. В реальности интерметаллиды Гейслера на основе $Ni_2Mn(In,Sb)$ принадлежат эллиптическому цилиндру с осью симметрии, близкой к ноде Ni_2MnIn–Ni_2MnSb в концентрационном тетраэдре Ni–Mn–In–Sb, и магнитоактивные свойства твердых растворов $Ni_2Mn(In,Sb)$ исследованы при изменении соотношения In : Sb по линиям составов с фиксированным соотношением Ni : Mn [1–7]. Цилиндр может быть искривленным, и в ряде случаев линии Ni : Mn способны выходить за пределы объема гомогенности $Ni_2Mn(In,Sb)$. Более эффективными представляются исследования сечений концентрационного цилиндра при фиксированном соотношении In : Sb с изменяющимся соотношением Ni : Mn.

Концентрационный тетраэдр на рис. 1а не дает представления о фазовых равновесиях с участием $Ni_2Mn(In,Sb)$, Ni_2Mn_3In и NiMnSb (полусплав Гейслера) в системе Ni–Mn–In–Sb, и на рис. 1б приведен вариант изобарно-изотермической концентрационной диаграммы Ni–Mn–In–Sb, построенной методом топологического моделирования при использовании фрагментарных экспериментальных данных [1–7, 16].

В общем случае при топологическом моделировании четырехкомпонентной системы [9] внутри концентрационного изобарно-изотермического тетраэдра располагаются полиэдры твердых растворов и расплавов, заключающие в себе однофазные составы. Грани полиэдров – составы в двухфазных равновесиях, ребра – составы в трехфазных равновесиях и вершины – составы в четырехфазных равновесиях при фиксированных давлении и температуре. Фигуративные точки составов четырех равновесных фаз принадлежат треугольной пирамиде. Гомогенные и гетерогенные фазовые многогранники образуют плотную упаковку, не пересекаясь между собой.

Для пояснения диаграммы на рис. 1б четырехфазные и трехфазные (с участием твердых растворов) субсолидусные равновесия в системе Ni–Mn–In–Sb приведены в табл. 1.

Металлид $Ni_2Mn(In,Sb)$ фиксированных составов участвует в двух четырехфазных равновесиях (табл. 1, №№ 1, 2), а переменных составов $Ni_2Mn(In,Sb)ss$ – в девяти трехфазных равно-

Таблица 1. Фазовые равновесия в системе Ni–Mn–In–Sb

№	Фазовое равновесие			
1	$Ni_2Mn(In,Sb)$	$Ni_3(In,Sb)$	$Ni_3(Sb,In)$	Ni
2	$Ni_2Mn(In,Sb)$	$Ni_3(In,Sb)$	$Ni_3(Sb,In)$	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$
3	$Ni_2Mn(In,Sb)ss$[a]	NiMnSb	NiMn	
4	$Ni_2Mn(In,Sb)ss$	Ni_3Mn	Ni	
5	$Ni_2Mn(In,Sb)ss$	Ni_3Mn	Ni_2Mn	
6	$Ni_2Mn(In,Sb)ss$	Ni_2Mn	NiMn	
7	$Ni_2Mn(In,Sb)ss$	$Ni_3(In,Sb)ss$	Ni	
8	$Ni_2Mn(In,Sb)ss$	$Ni_3(Sb,In)ss$	Ni	
9	$Ni_2Mn(In,Sb)ss$	NiMnSb	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}ss$	
10	$Ni_2Mn(In,Sb)ss$	$Ni_3(In,Sb)ss$	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}ss$	
11	$Ni_2Mn(In,Sb)ss$	$Ni_3(Sb,In)ss$	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}ss$	
12	Ni_2MnIn	Ni_2Mn_3In	NiMnSb	MnSb
13	Ni_2MnIn	Ni_2Mn_3In	NiMnSb	NiMn
14	Ni_2MnIn	Ni_2Mn_3In	MnSb	InSb
15	Ni_2MnIn	Ni_2Mn_3In	InSb	In
16	Ni_2MnIn	NiMnSb	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$	MnSb
17	Ni_2MnIn	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$	MnSb	InSb
18	Ni_2MnIn	$Ni_3(In,Sb)$	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$	Ni_2In
19	Ni_2MnIn	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$	Ni_2In	$Ni_{13}In_9$
20	Ni_2MnIn	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$	$Ni_{13}In_9$	NiIn
21	Ni_2MnIn	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$	Ni_2In_3	Ni_3In_7
22	Ni_2MnIn	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$	Ni(In,Sb)	Ni_2In_3
23	Ni_2MnIn	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$	Ni_3In_7	InSb
24	Ni_2MnIn	Ni_3In_7	InSb	In
25	Ni_2MnIn	$Ni_3(In,Sb)$	Ni_2In	
26	Ni_2MnIn	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}ss$	$Ni_{13}In_9$	
27	Ni_2MnIn	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}ss$	Ni_2In_3	
28	Ni_2MnIn	Ni(In,Sb)	Ni_2In_3	
29	Ni_2MnIn	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$	Ni(In,Sb)	
30	Ni_2MnSb	$Ni_3(Sb,In)$	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$	Ni_5Sb_2
31	Ni_2MnSb	NiMnSb	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}ss$	
32	Ni_2MnSb	$Ni_3(Sb,In)ss$	Ni_5Sb_2	
33	Ni_2MnSb	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}ss$	Ni_5Sb_2	
34	NiMnSb	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}ss$	MnSb	
35	Ni_2Mn_3In	NiMnSb	Mn_2Sb	MnSb
36	Ni_2Mn_3In	NiMnSb	NiMn	Mn
37	Ni_2Mn_3In	Mn_3In	Mn_2Sb	Mn
38	Ni_2Mn_3In	NiMnSb	Mn_2Sb	Mn
39	Ni_2Mn_3In	Mn(Sb,In)	Mn_2Sb	Mn_3In
40	Ni_2Mn_3In	Mn_3In	Mn(Sb,In)	InSb
41	Ni_2Mn_3In	Mn_3In	InSb	In
42	Ni_2Mn_3In	Mn(Sb,In)ss	InSb	
43	Ni_2Mn_3In	Mn(Sb,In)ss	Mn_2Sb	
44	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}$	$NiSb_2$	MnSb	InSb
45	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}ss$	$NiSb_2$	MnSb	
46	$NiSb_{1-x}In_{0.5x}ss$	MnSb	InSb	
47	$NiSb_2$	MnSb	InSb	Sb

[a] ss – Твердый раствор.

весиях (№№ 3–11). Краевые составы, близкие к Ni_2MnIn, образуют тринадцать четырехфазных равновесий (№№ 12–24) и пять трехфазных (№№ 25–29). В свою очередь составы, близкие к Ni_2MnSb, принимают участие в четырехфазном равновесии № 30 и трех трехфазных равновесиях (№№ 31–33). Кроме того, отмечены равновесия для Ni_2Mn_3In и NiMnSb. В широком интервале составов твердый раствор $Ni_2Mn(In,Sb)$ss сосуществует с Ni, Ni_3Mn, Ni_2Mn, NiMn, NiMnSb и твердыми растворами $Ni_3(In,Sb)$ ($P6_3/mmc$), $Ni_3(Sb,In)$ ($Pmmm$), $NiSb_{1-x}In_{0.5x}$ ($P6_3/mmc$). Необходимо отметить, что в четырехфазных равновесиях с твердым раствором, близким по составу к Ni_2MnIn или Ni_2MnSb, участвует твердый раствор $NiSb_{1-x}In_{0.5x}$ разных составов (табл. 1). С увеличением температуры появляются расплавы на основе In и Sb, которые занимают все бóльшие концентрационные области, увеличиваются фазовые объемы твердых растворов Ni и Mn, диспропропорционируют фазы Ni_2Mn_3In и NiMnSb, твердый раствор $Ni_2Mn(In,Sb)$ss распространяется вплоть до ребра Ni–In, и картина фазовых равновесий в системе Ni–Mn–In–Sb кардинально изменяется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом топологического моделирования на основе существующих экспериментальных данных построена изобарно-изотермическая концентрационная диаграмма для субсолидусных равновесий в системе Ni–Mn–In–Sb. Показано, что в широком интервале составов интерметаллид Гейслера $Ni_2Mn(In,Sb)$ – твердый раствор ($L2_1$, $Fm\text{-}3m$) – сосуществует с Ni, Ni_3Mn, Ni_2Mn, NiMn, NiMnSb и твердыми растворами $Ni_3(In,Sb)$ ($P6_3/mmc$), $Ni_3(Sb,In)$ ($Pmmm$), $NiSb_{1-x}In_{0.5x}$ ($P6_3/mmc$). Поскольку многие характеристики ферромагнитных сплавов зависят от состава, целесообразно исследовать магнитоактивные свойства твердого раствора $Ni_2Mn(In,Sb)$, представляющего собой эллиптический цилиндр в концентрационном тетраэдре Ni–Mn–In–Sb, с помощью сечений при фиксированном соотношении In : Sb и изменяющемся соотношении Ni : Mn.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Коллектив авторов заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu Z.H., Askoy S., Acet M.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 3. 033913. https://doi.org/10.1063/1.3075821
2. *Liu Z., Wu Z., Yang H., Liu Y., Liu E., Zhang H., Wu G.* // Intermetallics. 2010. V. 18. № 8. P. 1690–1694. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.007
3. *Yu S.Y., Yan S.S., Zhao L., Feng L., Chen J.L., Wu G.H.* // J. Magn. Magn. Mater. 2010. V. 322. № 17. P. 2541–2544. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.03.017
4. *Yu S.Y., Wei J.J., Kang S.S., Chen J.L., Wu G.H.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 586. P. 328–332. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.072
5. *Liu H., Liu Z., Li G., Ma X.* // Solid State Commun. 2016. V. 243. P. 23–27. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.06.005
6. *Zhang Y., Wang J., Ke X., Chang T., Tian F., Zhou C., Yang S., Fang M., Cao K., Chen Y.-S., Sun Z., Guan W., Song X., Ren X.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 27. P. 18484–18490. https://doi.org/10.1039/C8CP02720J
7. *Tian F., Cao K., Chen K., Kong S., Dai Z., Zhao Q., Fang M., Ke X., Zhou C., Zhang Y., Yang S.* // J. Appl. Phys. 2024. V. 135. 023904. https://doi.org/10.1063/5.0189339
8. *Krenke T., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa L., Planes A.* // Phys. Rev. B. 2006. 73. 174413. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.174413
9. *Rhines F.N.* Phase diagrams in metallurgy: Their development and application. N.Y.: McGraw-Hill Book Co., 1956. 340 p.
10. *Miyamoto T., Nagasako M., Kainuma R.* // J. Alloys. Compd. 2013. V. 549. P. 57–63. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.128
11. *Ao W.-Q., Yu H.-Z., Liu F.-L., Liu F.-S., Li J.-Q., Du Y., Liu S.-H., Shi C.-Y.* // J. Min. Metall., Sect. B. 2019. V. 55. № 2. P. 147–156. https://doi.org/10.2298/JMMB181104019A
12. *Miyamoto T., Nagasako M., Kainuma R.* // J. Alloys. Compd. 2019. V. 772. P. 64–71. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.035
13. *Cao Z., Xie W., Wang K., Du G., Qiao Z.* // J. Electron. Mater. 2013. V. 42. № 8. P. 2615–2629. https://doi.org/10.1007/s11664-013-2599-7
14. *Liu W.E., Mohney S.E.* // Mater. Sci. Eng. B. 2003. V. 103. № 2. P. 189–201. https://doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00214-9
15. *Seshu Bai V., Rama Rao K.V.S.* // Phys. Stat. Sol. A. 1982. V. 73. № 2. P. K303–K305. https://doi.org/10.1002/pssa.2210730277
16. *Pashkova O.N., Oveshnikov L.N., Ril A.I., Dmitryakov P.V., Sanygin V.P.* // Russ. J. Inorgan. Chem. 2024. V. 69. № 7. P. 965-971. https://doi.org/10.1134/S003602362460076X

PHASE EQUILIBRIUMS IN THE Ni–Mn–In–Sb SYSTEM IN THE ABSENCE OF MELT

M. N. Smirnova[a,#], G. D. Nipan[a], O. N. Pashkova[a], G. E. Nikiforova[a]

Represented by Academician of the RAS Yu.G. Gorbunova on 19.11.2024

[a]*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: smirnova_macha1989@mail.ru*

By the method of topological modeling using concentration diagrams of the ternary systems Ni–Mn–In, Ni–Mn–Sb, Ni–In–Sb and Mn–In–Sb and fragmentary experimental data on phase equilibria involving Heusler intermetallics $Ni2Mn_{1+x}(In,Sb)_{1-x}$, an isobaric-isothermal subsolidus concentration diagram of the quaternary system Ni–Mn–In–Sb was constructed for the first time.

Keywords: phase equilibria, solid solutions, multicomponent systems