哈斯勒合金 Ni-Mn-Ga 的马氏体相变和 磁增强双向形状记忆效应

柳祝红 胡凤霞 王文洪 陈京兰 吴光恒

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室 北京 100080)

高书侠

(河北师范大学物理系,石家庄 050091)

敖玲

(中央民族大学物理系 北京 100081) (2000年7月5日收到 2000年8月17日收到修改稿)

通过研究铁磁性金属间化合物 $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga(x=-0.1.0.0.08.0.13.0.18.0.2$)和 $Ni_{2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}$

关键词:形状记忆效应,马氏体相变,Ni₂MnGa

PACC: 6220F .6470K

1 引 言

哈斯勒合金 Ni-Mn-Ga 是目前为止唯一被发现 同时具有铁磁性和热弹性马氏体相变特征的金属间 化合物材料, 国际上对 Ni-Mn-Ga 的集中研究始于 20 年前,这期间对材料的热弹性马氏体性质、形状 记忆效应、磁性起源和晶体结构等进行了一系列的 研究 1-4]. 从这些实验中得到正分配比的 Ni₂MnGa 在高温具有立方 L21 晶体结构(奥氏体相),低温相 是四方晶体结构(马氏体相),阐明了马氏体相变.这 一材料再度成为材料科学和凝聚态物理的前沿性研 究对象,在一定程度上是因为1996年在这个材料中 发现了大的磁感生应变和磁控形状记忆效应[5],从 而成为具有响应频率高、恢复应变大的新型磁驱动 记忆候选材料. 另外 "Ni-Mn-Ga 合金主要是在马氏 体相变温度附近产生大应变和大磁感生应变5-7], 但是正分配比的 Ni₂MnGa 的马氏体相变发生在 200K 左右² 因此对其应用有了很大的限制. 实验

中发现,适当改变合金中各元素的化学计量,会使该合金材料的马氏体转变温度、居里温度呈现规律性的变化,单晶的磁感生应变也会发生大的变化。本文通过研究 $N_{12+x}Mn_{1-x}G_{4}$ $(x=-0.1\ 0\ 0.08\ 0.13$, $0.18\ 0.2$)和 $N_{12-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}$ $(x=-0.1\ 0\ 0.08\ 0.1)$ 两个多晶系列马氏体相变温度,找到了相变温度接近室温的合金组分. 重点报道了单晶 $N_{152}Mn_{24}Ga_{24}$ 的磁增强双向形状记忆效应和该单晶产生大磁感生应变的微观机制。

2 实验方法

本实验使用原料中单质金属 Ni ,Mn ,Ga 的纯度均为 99.99% . 采用电弧炉熔炼制备名义成分为 $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga(x=-0.1,0,0.08,0.13,0.18,0.2)$ 和 $Ni_{2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}(x=-0.1,0,0.04,0.06,0.1)$ 多晶系列样品. 熔炼后的样品在真空石英管中进行 800%高温退火 4d ,然后在冰水中淬火处理. X 射线粉末衍射实验表明得到的多晶样品均为

L21 单相样品. 多晶样品切成 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 片测量交流磁化率与温度的关系曲线,交流磁化率 实验所用的交流磁场为 40A/m ,频率为 77Hz. 名义 成分为 Ni₅₂Mn₂₄Ga₂₄的单晶利用 MCGS-3 设备 ,采 用提拉法在高纯氩气中沿 001 方向生长,生长后的 单晶在真空石英管中进行 800℃ 高温退火 4 d 然后 快速冷却到 500℃ 保温 24 h 再缓慢冷却到室温. 单 晶的直径为 1 cm ,长度为 5 cm, 随后的扫描电镜微 观分析表明 比较初始的单晶成分沿着单晶生长方 向 Mn 成分增加而 Ni 和 Ga 的成分减少. 实验中的 单晶样品切成长轴方向为[001]取向,侧面为(100) 面的 2 mm×9 mm×12 mm 薄片 ,以测量[001 和 [100] 两个方向的应变与温度和磁场的关系,实验表 明 ,该样品成分为 Ni₅₂Mn_{22 2}Ga_{25 8} ,居里温度为 360 K,马氏体相变温度为 285 K,饱和磁化强度为 66Am²/kg⁶]. 样品的取向由 X 射线背反射 Laue 法 确定, 应变的测量采用电阻应变片,测量误差为 ±2% 外加磁场为 0-2T.

3 结果与讨论

图 1 给出了 $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ 合金中在 x 取不 同值(x = -0.1 0 0.08 0.13 0.18 0.2)时的交流 磁化率 χ 与温度 T 的关系曲线(图中均为降温曲 线).由于马氏体的对称性要低于奥氏体,磁晶各向 异性比奥氏体大,所以发生马氏体相变时交流磁化 率表现出急剧下降. 从图 1 可看出, 在保持 Ga 摩尔 比不变 μ Ni 取代部分 μ 时 μ 合金的居里温度 μ C 随 Ni 成分的增加而降低,而马氏体转变温度 T_m 随 Ni 成分的增加而升高. Webster 等人根据中子衍射 的实验结果 ,得到 Mn 原子的磁矩约为 $3.87\mu_B$,Ni原子的磁矩约为 0.348[2]. 因此 居里温度可以认为 主要是磁性原子 Mn 与 Mn 之间交换作用的宏观表 现.由于 Ni_2MnGa 合金是标准的L21型结构,Ni, Mn ,Ga 原子之间在一定范围内可以互相占位. 当 Ni 的含量高于正分配比 Ni₂MnGa 中 Ni 的含量时, 过剩的 Ni 原子就会占据 Mn 原子的位置 ,导致 Mn 原子之间的交换作用减弱,居里温度降低,而且,随 着x的变化,物质中导电电子的浓度也会发生变 化. Ni_2MnGa 的 L21 型晶体结构稳定性同晶体内的 导电电子浓度数密切相关,在一定的电子/原子的比 例下,根据 Hume-Rothery 等的理论^[8],当费米面同 (110)布里渊区接触时,晶体的周期结构能稳定的存

在.用 Ni 来替代 Mn ,会使晶体内的导电电子数增加 ,导致费米面同(110)布里渊区的边界发生交叠 ,根据晶体内的电子/原子的比例不同 ,晶格在周期的方向上就会有伸长或缩短的趋势 ,对应的晶体结构就不能稳定存在 ,从而使马氏体转变温度的高低不一样.

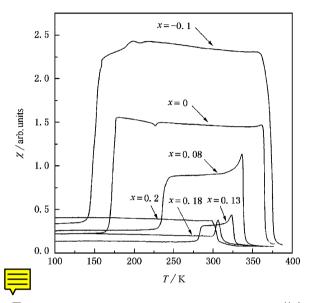


图 1 $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga(x=-0.1,0.0.08,0.13,0.18,0.2)$ 的交流磁化率 χ 与温度 T 的关系曲线

注意到当 $_x$ = 0.18 时的交流磁化率曲线异常. 这是因为降温时,在顺磁向铁磁转变过程中同时发生了马氏体相变,导致降温曲线出现一个峰. 此时所测居里温度应为奥氏体的居里温度. 当 $_x$ > 0.18 时,在所测温区范围内,只能观察到居里温度,观察不到马氏体转变温度. 图 2 给出了 $_{12+x}$ $_{12+x}$ $_{12+x}$ $_{13}$ $_{13}$ $_{13}$ $_{13}$ $_{13}$ $_{14}$ $_{15}$

图 3 表示的是 $Ni_{2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}$ 系列合金中 x(x=-0.1 ,0 ,0.04 ,0.06 ,0.1) 取不同值时的交流磁化率 χ 与温度 T 的关系曲线. 保持 Mn 和 Ga 的相对摩尔比不变 ,当 Ni 的含量低于正分配比中 Ni 的含量时 ,随 Ni 含量减少 ,居里温度 T_C 降低. 这是因为合金中的 Mn 和 Ga 会占据 Ni 的位置 ,导致 Mn-Mn 间距变小 ,导致一部分 Mn-Mn 形成反铁磁耦合 ,使总体 Mn-Mn 交换作用减弱 ,居里温度 降低. 当 Ni 的含量高于正分配比中 Ni 的含量时 ,随 Ni 含量增加 ,居里温度 T_C 降低. 马氏体转变温度 随成分的变化在 x=0.06 处出现一个极大值. 图 4 给出了 $Ni_{2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}$ (x=-0.1 ,0 ,0.04 ,0.06 0.1)系列样品居里温度 T_C 和马氏体转变温

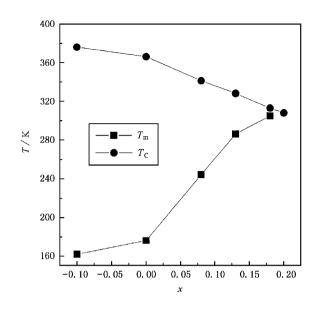


图 2 $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ 的居里温度 T_C 和马氏体转变温度 T_m 随x 的变化曲线

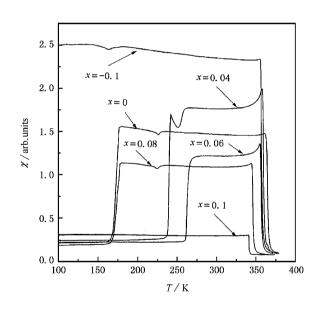


图 3 Ni_{2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}($x = -0.1 \ 0.0.04 \ 0.06 \ 0.1$)的 交流磁化率 χ 与温度 T 的关系曲线

度 T_m 随 x 的变化关系.

从以上实验结果可知,在保持合金的 L21 结构不变,适当的调整 Ni, Mn 和 Ga 成分,可以在很大的温度范围内调整马氏体相变温度. 这对于设计一种有利于实际应用的材料是很有意义的. 为此,我们生长了相变温度在室温附近,名义成分为 Ni_{52} Mn_{24} Ga_{24} 的单晶,研究其磁场增强的双向形状记忆效应.

图 5 表示的是单晶样品 $Ni_{52}Mn_{22.2}Ga_{25.8}$ 在不同外加磁场($H=0\ 0.2\ 0.6\ 0.8\ 1.2T$)作用下的

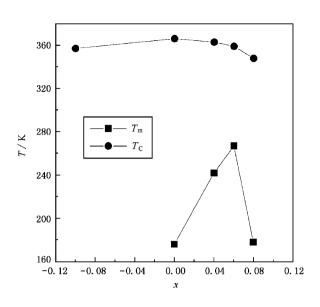


图 4 $Ni_{2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}$ 的居里温度 $T_{\mathbb{C}}$ 和马氏体转变温度 T_{m} 随 x 的变化曲线

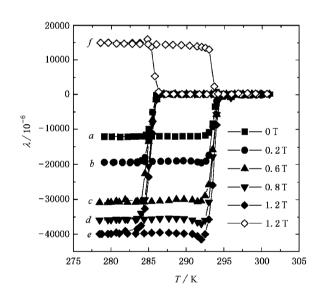


图 5 单晶 $Ni_{52}Mn_{22.2}Ga_{25.8}$ 在不同外加磁场作用下的应变 λ 与 温度 T 的关系曲线

应变 λ 与温度 T 的关系曲线. 由图 5 的曲线 α 可以看出 ,在无磁场作用时 ,随着温度降低 ,样品在发生马氏体相变时 ,在[001]方向产生 1.2% 的收缩. 而在随后的温度上升 ,发生反马氏体相变时 ,样品以同样的应变量膨胀 ,恢复到原来的形状 ,显示了双向的形状记忆效应. 记忆效应的两个动作的温度滞后只有 10° C . 这种无需外加负载 ,单晶样品自发的双向记忆效应 ,是以往的形状记忆材料所没有的. 传统的NiTi 合金需经过复杂的热加工工艺才能具有这种双向形状记忆效应. 而且其温度滞后高达 20° C ,要

本工作中获得的高达 1.2% 的纵向伸缩,远远 高于 O'Handley 等人在同样的单晶中测到的 0.2%[5]. 其原因分析如下:在马氏体相变过程中, 立方结构的奥氏体转变为四方结构的马氏体 同时 生成马氏体变体 引起微观应变 如果马氏体变体生 成和长大是择优取向的,则表现较大的宏观应变,但 是 在多晶样品中马氏体变体的任意取向使这一微 观应变无法产生宏观的形变,即使在单晶样品中,由 干马氏体变体间的自协作作用,各种马氏体变体的 不同取向也会使宏观应变减至最小, 自协作作用是 马氏体相变时产生的马氏体变体选择相应的不同晶 体学方向长大,以适应因晶格畸变引起的内应力,使 系统自由能保持最低的一种效应,实验中发现,单晶 生长时因定向凝固所造成的内应力有方向性 .因此 可以引导甚至可以控制马氏体变体在某一特定方向 长大,即择优取向,生长后的单晶因冷却所引起的杂 散内应力将引导马氏体变体沿立方结构中几个等价 方向而平均取向, 而本单晶样品产生 1.2% 应变的 [001 **)**方向 正是单晶生长的方向. 因为生长后的退 火有效地消除了有害的杂散内应力 .削弱了变体间 的自协作作用. 因此马氏体相变并非是在这种材料 中产生大应变的绝对条件,而更重要的条件是马氏 体变体在形成过程中必须是择优取向的,只有择优 取向的马氏体才能在温度和磁场作用下产生大的宏 观应变. 从图 5 的其他曲线(b-e)可以看出 ,当变 化温度使样品中产生马氏体相变和反马氏体相变 时 如果对样品的[001]方向加一个偏磁场,双向形 状记忆效应在 001 方向的应变有所提高,并随磁场 的增强而增大(图 5 曲线 b c d e). 这一增大在磁 场为 1.2T 时接近饱和 ,最大可达 4% . 接近零磁场 的 3 倍.

O Handley 等人曾提出了一个模型用以说明该材料的单晶在外加磁场作用下的应变机理,认为有两种可能。即通过孪晶界的运动或马氏体-奥氏体相界的运动来实现宏观的形变。而它们运动的驱动力来源于马氏体变体之间或马氏体与奥氏体之间的磁晶各向异性能或 Zeeman 能的差别 10 如果把马氏体相变和逆相变的温度,分别记为 $T_{\rm m}$ 和 $T_{\rm A}$ 根据这一模型,若是相界移动引起的应变,必然会影响马氏体的数量、体积和其在晶体内的分布,导致 $T_{\rm m}$ 和

 $T_{\rm A}$ 发生变化. 而在图 5 的各种不同偏磁场下的温度-应变曲线始终保持 $T_{\rm m}$ = 285K 和 $T_{\rm A}$ = 295K ,并不随外加磁场而发生变化. 以往的振动样品磁强计测量结果也没有发现磁场引起的结构相变 71 . 因此 ,可以认为 本实验产生的磁感生应变应该是由马氏体变体的择优取向和孪晶界的移动引起的.

O Handley 将马氏体变体简化为磁矩相互垂直排列的两种 称为变体 1 与变体 2. 而孪晶界移动的驱动力来自孪晶界两侧变体 1 变体 2 之间 Zeeman能的差值 10 1. 在二维平面内可以将马氏体变体的磁矩表示为

 $M_1=M_s(0,1)$, $M_2=M_s(-\sin\varphi\cos\varphi)$,(1)其中 φ 表示无磁场时变体 2 与变体 1 磁矩的夹角, M_s 表示变体的饱和磁化强度.给这个二维平面施加任意方向的磁场, $H=H(\sin\theta\cos\theta)$, θ 表示磁场方向与变体 1 磁矩方向的夹角. 孪晶界两边变体的Zeeman 能密度为

 $g_1 = -M_sH\cos\theta$, $g_2 = -M_sH\cos(\theta + \varphi)$.(2) 这样 李晶界的驱动力可以表示为

$$P = -M_s H [\cos\theta - \cos(\theta + \varphi)]. \tag{3}$$

因为两个马氏体变体的磁矩互相垂直,磁场方向与其中一个变体的磁矩方向平行,即 $\theta=0^{0}$, $\varphi=90^{0}$ 时,代入(3)式得

 $P = -(M_1 - M_2) \cdot H = -M_8H.$ (4) 可见 随着外磁场的增加 ,驱动力增大 ,孪晶界更容易发生移动 ,而且由于所加磁场也是沿 001]方向 ,因此马氏体变体沿 001]方向择优取向的数目增多 ,应变随之增大. 在磁场为 1.2T 时可获得 4% 的大应变.

Kokorin 等报道 20MPa 的外加压应力可启动全部孪晶界的移动,产生 7%的应力应变. 这个压应力的能量密度为 7×10^{-1} J/cm 3 [11]. 我们的样品的饱和磁化强度 M_s =66 emu/g 根据(4)式,在 1.2T的磁场下 Zeeman 能的能量密度为 5×10^{-1} J/cm 3 . 从图 5 中的曲线 e 可以看出,磁场所产生的净应变增加大约为 $\Delta\lambda$ = 4.0% -1.2% = 2.8%. 由此,可以推算出本工作单晶样品中的残存内应力能量密度大约为 2.2×10^{-1} J/cm 3 . 这些成为应变阻力的内应力应该是杂散的,而因单晶定向凝固而产生的取向内应力不是在 001 方向产生应变的阻力. 这一结论可以由图 5 的曲线 f 所证明. 将外加磁场方向改成[100 方向(侧向)后[001 方向1.6%的应变改变了符号. 在本来无磁场时分别产生收缩和膨胀的马氏

体相变和反马氏体相变的温度下,样品因为这个侧向磁场的作用,虽然仍然保持双向形状记忆效应但其应变方向是相反的。其磁场驱动的净应变也是 $\Delta\lambda$ = 1.6% + 1.2% = 2.8%. 也就是说,引起的马氏体变体择优取向的取向应力并没有阻止磁场对孪晶界的驱动作用。

在磁晶各向异性居中的情况下,O'Handley 将磁场方向产生得磁感生应变表述为¹⁰

$$\varepsilon = \frac{1}{2} (1 + \frac{M_{\rm s}H}{Ce_0^2} - \frac{M_{\rm s}^2 H^2}{4K_{\rm u}Ce_0^2}),$$

其中 M_s , K_u (1/2) Ce_0^2 ,C 分别为材料的饱和磁化强度、磁晶各向异性系数、弹性能密度和弹性劲度常数.(M_sH) Ce_0^2 代表 Zeeman 能引起的应变的变化,($M_s^2H^2$)($4K_uCe_0^2$)代表磁晶各向异性能引起的应变的变化.二者对磁感生应变都有贡献,但作用相反,使实际测到的应变-磁场曲线是非线性的. 但在各向异性 K_u 较大和低场时,应变-磁场关系接近正比关系,根据此模型,当磁场超过材料的各向异性场后,Zeeman 能的驱动力不再增加,而磁晶各向异性的贡献变得重要,因此宏观磁感生应变将从一峰值下降,实验结果指出在磁场高达 2T 时,本工作

的应变只趋向于饱和而未出现到达峰值然后减小的 迹象.此外 ,从图 5 可以看出 ,应变和磁场强度的关系在 H < 0.8T 范围内接近线性.可以认为 ,本工作的磁增强形状记忆效应主要来源于磁场提供的 Zeeman 能.

4 结 论

通过研究铁磁性金属间化合物 $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ (x=-0.1,0,0.08,0.13,0.18,0.2)和 $Ni_{2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}$ (x=-0.1,0,0.04,0.06,0.1)两 个多晶系列样品的交流磁化率随温度的变化行为,实验表明,随着 Ni 成分的增加,前者的 T_m 增加, T_C 降低,而后者的 T_m 和 T_C 均是先增大后减小.单晶 $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$ 在[001]方向的应变随磁场的增强而增大.在磁场为 1.2T 时接近饱和,最大可达 4%.垂直于[001]方向施加 1.2T 的偏磁场时,在 [001]方向产生 1.6%的膨胀.产生大应变的原因并非相界移动,而是单晶的杂散内应力小和外加磁场通过孪晶界移动使马氏体变体重组的共同结果.

- [1] P. J. Webster R. S. Tebble J. Appl. Phys. 39 (1968) 471.
- [2] P.J. Webster , K. R. A. Ziebeck S. L. Town ,M. S. Peak ,Philos. Mag. B49 (1984) 295.
- [3] A. Zheludev S. M. Shapiro ,P. Wochner ,A. Schwartz ,M. Wall ,
 L. E. Tanner. Phys. Rev. ,B51 (1995) ,11310.
- [4] K. Ooiwa, K. Endo, A. Shinogi, J. Magn. Magn. Mater., 104 - 107 (1992) 2011.
- [5] K. Ullakko ,J. K. Huang ,C. Kantner ,R. C. O 'Handley ,V. V. Kokorin ,Appl . Phys. Lett . 69 1996) ,1966.
- [6] G. H. Wu, C. H. Yu, L. Q. Meng, J. L. Chen, F. M. Yang, S. R. Qi, W. S. Zhan, Z. Wang, Y. F. Zheng, L. C. Zhao, Appl. Phys.

- Lett. 87(1999) 2990.
- [7] C. H. Yu, W. H. Wang, J. L. Chen, G. H. Wu, F. M. Yang, N. Tang, S. R. Qi, W. S. Zhan, Z. Wang, Y. F. Zheng, L. C. Zhao, J. Appl. Phys., 87 (2000), 6292.
- [8] J Smit J. Phys. F: Metal Phys. 8(1978) 2139.
- [9] K. Outsuka, C. M. Wayman, Shape Memory materials (Cambridge University Press, the United Kindom, 1998), p. 58.
- [10] R.C.O 'Handley J. Appl. Phys. **83**(1998) 3263.
- [11] V. V. Kokorin , V. V. Martynov , Fiz. , Met. Metalloved. ,9 (1991), 106.

INVESTIGATION ON MARTENSITIC TRANSFORMATION AND FIELD-INDUCED TWO-WAY SHAPE MEMORY EFFECT OF Ni-Mn-Ga ALLOY

LIU ZHU-HONG HU FENG-XIA WANG WEN-HONG CHEN JING-LAN WU GUANG-HENG
(State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

GAO SHU-XIA

(Department of Physics , Hebei Normal University , Shijiazhuang 050091 ,China)

AO-LING

(Department of Physics , the Central University of Nationalities , Beijing 100081 ,China) (Received 5 July 2000 ; revised manuscript received 17 August 2000)

ABSTRACT

The martensitic phase transformation temperature T_m and the Curie temperature T_C , of polycrystalline samples $N_{i_2+x}Mn_{1-x}G_a$ x=-0.1 0.08 0.13 0.18 0.2) and $N_{i_2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}$ x=-0.1 0.004 0.06 0.1) have been investigated by measuring the temperature dependence of alternating-current susceptibility. It was found that , with the increase of N_i content T_C decreases and T_m increases for $N_{i_2+x}Mn_{1-x}G_a$, and both T_C and T_m increase first and decrease afterwards for $N_{i_2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}$. Stress-free and two-way thermoelastic shape memory , with 1.2% strain , has been found in single crystal $N_{i_2}Mn_{24}Ga_{24}$. The deformation can be enhanced more than three times , up to 4.0% shrinkage with a bias field 1.2T applied along the measurement direction. The origin of large recoverable strain should be attributed to the low level of internal stress and the field-induced rearrangement of martensitic variants through twin boundary motion rather than the phase boundary motion.

Keywords: shape memory effect, martensitic transformation, Ni₂MnGa

PACC: 6220F, 6470F