

热磁预处理对 Ni-Mn-Ga 单晶磁学和力学性能的影响

吕兆承 李 广†

(安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039)

(2008 年 5 月 19 日收到 2008 年 10 月 14 日收到修改稿)

研究了预先热磁处理对 $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{28.7}\text{Ga}_{21}$ 单晶的磁学和力学性能的影响. 首先将样品加热到居里温度之上让其冷却. 冷却方式分为两种: 一种是施加一定大小的磁场从高于居里温度冷却至室温, 另一种是在样品经历顺磁-铁磁相变后但还未发生奥氏体-马氏体相变前施加相同大小和方向的磁场并冷却至室温. 室温时的拉伸-压缩实验结果表明单晶样品在经历前一种处理后, 其可逆应变、磁化强度的变化 (ΔM) 比后一种处理的相应值要小很多. 在后一种热磁处理的样品中, 顺磁-铁磁相变发生后形成了自发磁畴, 但这种磁畴不具有择优取向. 在顺磁-铁磁相变结束后施加磁场, 容易导致择优的马氏体准单畴出现, 从而表现出大的可逆应变和 ΔM . 但对于前者, 我们认为样品从居里温度降到室温过程中, 其中的磁畴在相同的磁场作用下获得择优生长, 形成大磁畴, 导致磁诱导的强各向异性. 这种择优取向的大磁畴在随后马氏体相变期间影响着马氏体的自发排列方式, 不利于马氏体准单畴的出现, 结果导致较小的可逆应变和 ΔM .

关键词: 磁和力学锻炼, Ni-Mn-Ga 单晶, 铁磁和马氏体相变

PACC: 7500, 7580

1. 引言

Ni-Mn-Ga 合金是近年来铁磁性形状记忆材料研究的热点之一, 它具有较大的磁诱导应变. 这种磁诱导应变源于马氏体孪晶在磁场作用下的去孪晶化或结构再取向^[1-4]. 近年来, 针对不同的应用特点人们对这类材料进行了不断的探索和研究, 期望获得室温下的更大磁诱导应变^[5-6]. 其逆效应, 即应力导致磁化强度的变化是因为应力诱导马氏体去孪晶化. Müllner 等^[3]在这方面进行了报道. 该逆效应得到文献[4, 7-10]的进一步实验验证. 在 Ni-Mn-Ga 五层马氏体上观察到了 6% 的应变(达到理论上预言的极限值). 在静态磁场作用下, 样品的整体磁化强度在应力诱导马氏体去孪晶化期间的变化(直至饱和状态), 可以通过振动线圈磁强计(VCM)加以测量. 虽然用 VCM 测量得到的磁化强度变化比只由单只霍尔探测器^[3, 9, 10]测量的更为准确, 但磁化强度随应力变化的主要特征仍然是相同的.

我们知道, 铁磁性材料的磁学性质在很多情况下与材料的磁历史或预先的磁处理关系密切. 将样

品在温度介于奥氏体转变结束温度 A_f 和居里温度 T_c 时, 进行有磁场和无磁场下预先热处理的研究工作已经开展^[9, 10]. 对 $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{28.7}\text{Ga}_{21}$ 单晶研究结果显示, 如果样品在磁场作用下经历奥氏体-马氏体相变, 其可逆应变和磁化强度的变化都将得到增强. 这是由外加磁场的作用下在样品中会形成一个准单畴所致^[9]. 此外, 文献[10]也研究了垂直于纵向的拉伸-压缩方向的面内静态横向磁场的相对取向对 Ni-Mn-Ga 单晶磁和力学锻炼的影响. 研究发现, 一旦样品经过磁和力学锻炼, 它的磁学和力学性能强烈地依赖于所施加的静态横向磁场的方向. 这种现象可以从以下事实获得理解. 预先的热磁处理诱导马氏体孪晶形成一个稳定的择优生长方向, 该方向上的马氏体孪晶体积分数明显占优势. 当横向磁场沿该方向时磁诱导退孪晶化很显著. 纵向的拉伸-压缩正好和横向磁场作用相反^[3], 也将对该方向的孪晶化-退孪晶化影响很大, 从而显著地导致样品磁化强度的变化. 保持纵向不变而旋转样品, 当横向磁场与择优生长方向有一定夹角(如 90°)时, 在横向磁场方向的马氏体孪晶的体积分数本来不大, 而且磁化强度很难转到该方向, 尽管在纵向进行拉伸-压缩, 但在

† 通讯联系人. E-mail: liguang@ustc.edu.cn

这种位形下磁化强度的变化较小。

本文的工作是通过实验对两种预先处理后样品的可逆应变和磁化强度的变化进行比较研究,两种预先热磁处理方式如下 (1)将单晶样品加热到居里温度之上,施加一定大小的磁场从高于居里温度冷却至室温。(2)将样品加热到居里温度之上,在样品经历顺磁-铁磁相变后但还未发生奥氏体-马氏体相变前施加相同大小和方向的磁场并冷却至室温。

2. 实验方法

实验用的单晶样品 A 和 B 具有长方体形状,是从芬兰 AdaptaMat 公司提供的同一块材料(组分为 $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{28.7}\text{Ga}_{21}$)上切割下来,它们的尺寸都是 $6.60\text{ mm} \times 3.07\text{ mm} \times 2.09\text{ mm}$,切割时保证样品的六个表面都是(100)面。交流磁化率测量表明它们的居里温度 $T_c \approx 100^\circ\text{C}$,差热分析(DSC)仪(TA 公司)测量给出的相变临界温度分别是 $M_s = 43^\circ\text{C}$ (马氏体相变开始温度), $M_f = 39^\circ\text{C}$ (马氏体相变结束温度), $A_s = 47^\circ\text{C}$ (奥氏体相变开始温度), $A_f = 51^\circ\text{C}$ (奥氏体相变结束温度)。

实验步骤如下:首先将 A 和 B 两个样品加热到 140°C (高于 T_c)。在磁感应强度 $\mu_0 H = 0.3\text{ T}$,方向沿样品两短边中较长的一边的磁场作用下,将样品 A 冷却至室温 20°C (低于 M_s 或 M_f)。对于样品 B,先在零场下冷却,当温度降到 80°C (高于 A_s 或 A_f 但低于 T_c)时,施加相同大小和方向的磁场并冷却至室温。这两个样品随后在形如图 1 所示的拉伸机中进行循环拉伸-压缩实验,拉伸和压缩均沿 z 方向(纵向)横向磁场 B 沿 x 轴方向。用霍尔效应探测器测量磁化强度的变化,用应变位移仪测量形变。实验过程中要同时测量应力-应变和应变-磁化强度的变化。应力-应变实验由拉伸机自带软件实现,但测量磁化强度的变化需要在另外一台电脑上自行编程完成。为了使实验数据能一一对应,两台电脑须同步等间隔自动进行实验数据采集。对应力引起的形变定义为线性形变 $\epsilon = (l - l_0)/l_0$,其中 l 是样品的长度, l_0 是每次开始测量时的起始长度。磁化强度的变化定义为 $\Delta M \propto (H(0) - H(\sigma))$,其中 $H(\sigma)$ 是由霍尔探测器在某一特定张力 σ 下紧贴样品表面处测出的数值。初始值 $\sigma = 0$, $H(\sigma) = H(0)$,即未加应力下探测到的总磁场^[3,9-10]。

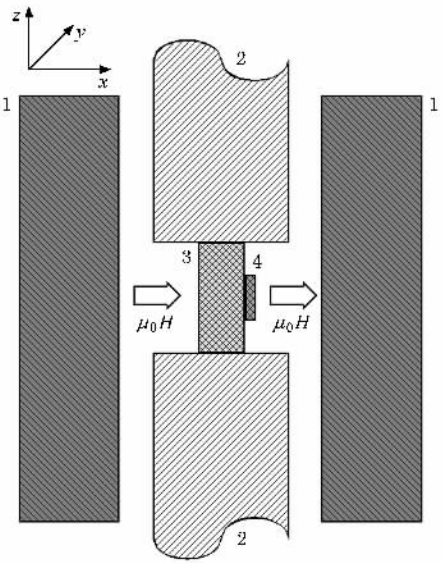


图 1 拉伸机装置示意图 1 代表永磁体,提供沿 x 方向的静态横向磁场($\mu_0 H = 0.5\text{ T}$) 2 代表应力传递棒,传递沿 z 方向的应力(在上面棒子的上端装有应变位移测量器,图中未画出) 3 代表样品 4 代表霍尔探测器,探测样品因为受到应力的作用发生应变而导致磁化强度的变化

3. 结果与讨论

为了对样品 A 和样品 B 的磁学和力学性能有个基本的认识,首先做了以下实验:将样品 A 或样品 B 加热到 80°C (高于 A_s 或 A_f 但低于 T_c)。然后将其在零场下冷却至室温(20°C)。样品只进行了奥氏体-马氏体转变。在室温时,利用图 1 装置对其进行 7 次循环拉伸-压缩实验,结果如图 2 所示。应力第一次增加到 4.2 MPa ,然后减小到零(标记为①),显示在图 2(a)中。随后,应力再次上升到 3.7 MPa ,然后再减小到零(标记为②)。就这样连续地加载和卸载应力,反复操作 7 次,每次循环的最大应力降低 0.5 MPa 。由上述实验可以发现 (1)循环加载和卸载应力试验可以被很好地重复 (2)磁化强度的变化 ΔM 对应力或应变非常敏感 (3)在随应变变化过程中, ΔM 显示了很微弱的磁滞现象 (4)应变超过一定的限度后, ΔM 达到饱和,如图 2(d)中箭头所示。需要指出的是,图 2(c)是(b)和(d)消去时间得到的,但由于图 2(c)中的 7 次循环曲线重叠,不能够清楚地反映应变和磁化强度的变化关系,所以在图 2 中也列出了二者随时间的变化。由图 2 可见,除了一些饱和点和点外,二者基本是一一对应的。

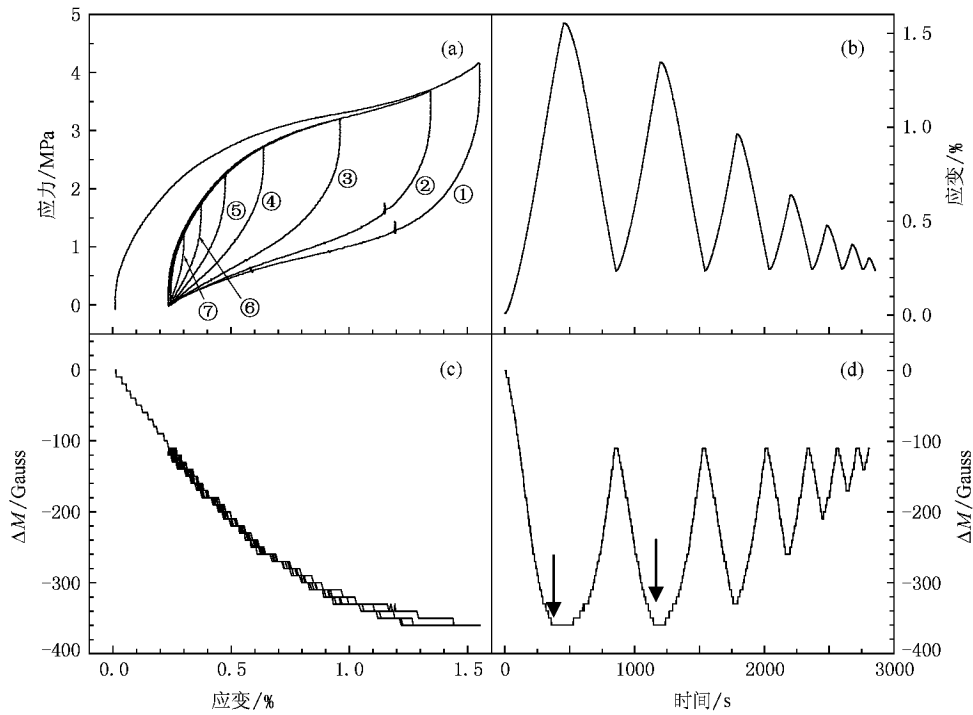


图 2 零场下热处理后样品的应力、应变和磁化强度的变化 (a) 应力和应变关系 (b) 应变和时间关系 (c) 磁化强度的变化和应变关系 (d) 磁化强度的变化和时间关系 其中 (c) 是从 (b) 和 (d) 消去时间得到的

图 3 是热磁处理后的样品 $B = 0.5\text{ T}$ 的静态横向磁场中三个拉伸-压缩循环的测量结果. 与图 2 比较后可以看到以下三个明显的变化: 正向应变最大值达到 3.5% , 比零场下处理的 1.5% 大很多. 可逆应变最大值达到 3.1% , 也比零场下处理的大很多. 磁化强度的变化 ΔM 获得极大的提高, 最大值达到

0.053 T , 比在零场下处理的 0.035 T 大很多. 这种巨大的差异完全是由于热磁处理的结果. 在经历顺磁-铁磁相变后但未发生奥氏体-马氏体相变前施加磁场, 而后样品 B 随磁场冷却至室温, 该磁场将在马氏体相变期间诱导准单畴的形成^[9], 从而导致以上较大的正向应变、可逆应变和磁化强度的变化.

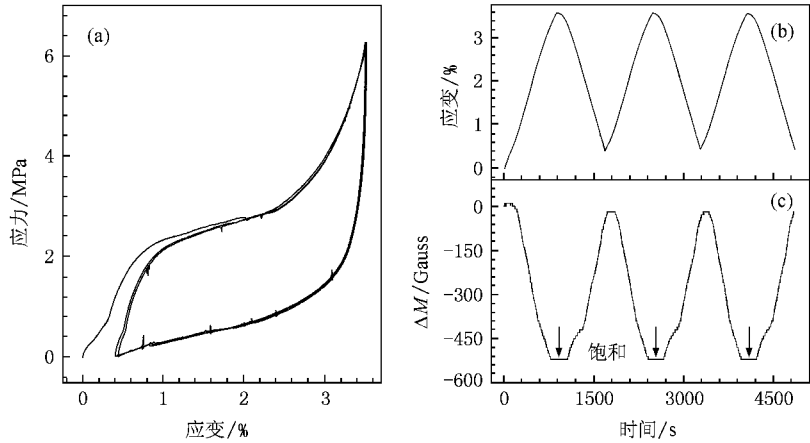


图 3 0.3 T 磁场下高于马氏体相变温度热磁处理后样品的应力、应变和磁化强度的变化 (a) 应力和应变关系 (b) 应变和时间关系 (c) 磁化强度的变化和时间关系

图 4 给出的是样品 A 在室温时的三个拉伸-压缩循环的实验结果. 注意此时样品 A 已经历了如上

所述的预先热磁处理. 将图 4 与图 2 和图 3 作比较, 又可以发现以下

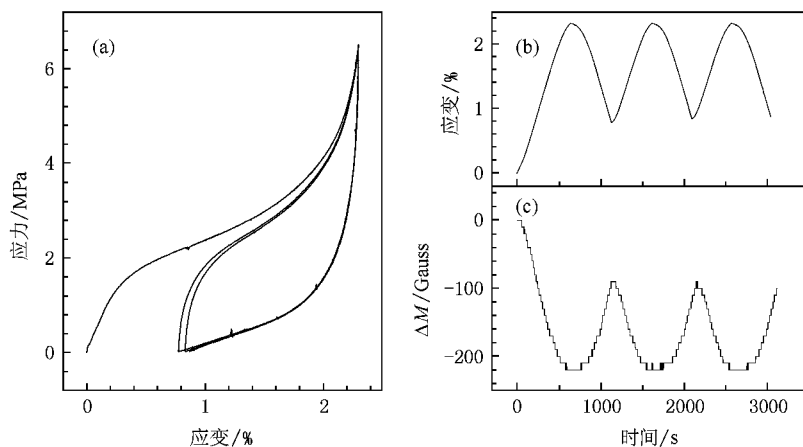


图4 0.3 T 磁场下高于居里温度热磁处理后样品的应力、应变和磁化强度的变化 (a) 应力和应变关系 (b) 应变和时间关系 (c) 磁场强度的变化和时间关系

三个明显的变化. 样品 A 正向应变最大值是 2.2%, 比样品 B 要小. 样品 A 可逆应变最大仅为 1.5%, 比样品 B 要小很多. 磁化强度的变化 ΔM 降低很多, 其最大值仅为 0.025 T, 不仅比样品 B 要小许多, 甚至比零场热处理下的 0.035 T 也要小很多.

样品 B 的可逆应变和 ΔM 比未经热磁处理的样品大很多已经得到研究^[9,10]. 主要是因为马氏体相变温度之上但在顺磁-铁磁转变的居里温度之下施加磁场容易导致马氏体准单畴的产生, 而马氏体单畴在随后的拉伸-压缩循环中, 表现出较大的可逆应变和 ΔM . 为了解释样品 A 和样品 B 在可逆应变和 ΔM 上的显著差别, 我们首先给出一个唯象示意图并借助于这个示意图来说明样品 A 和样品 B 在不同的热磁处理后其中的磁畴和结构畴随温度变化的关系, 如图 5 所示. 我们知道磁性体一个特点就是其磁性状态对磁历史有较强的依赖. 在高于居里温度之上施加磁场将显著影响磁性体内部的磁畴排列方式. 当温度高于 T_c 时, 对样品 A 施加一个 $\mu_0 H = 0.3$ T 的磁场, 样品 A 中的磁矩倾向于沿外加磁场方向排列, 而样品 B 中的磁矩取向则是杂乱无章的, 见图 5(a). 当温度降低到低于 T_c 但高于 M_s (如 90℃) 时, 样品 A 和样品 B 都发生顺磁-铁磁相变, 二者内部都将产生磁畴. 根据磁畴理论, 样品 B 在整体上磁化强度仍然为零. 但由于样品 A 在磁场中冷却, 在磁畴的生长过程中, 磁化方向沿着磁场方向的磁畴迅速长大, 而其他方向上的磁畴受到抑制, 导致形成沿磁场方向的大尺寸磁畴和强磁各向异性, 如图 5(b) 所示. 当温度进一步下降到 80℃, 对于样品 A, 大磁畴仍然在增大, 而其他方向上的磁畴被进一

步抑制. 对于样品 B, 对它施加一个同样大小的磁场. 在外加磁场的作用下, 沿着磁场方向的磁畴有所增大, 而其他方向的磁畴减小, 但是样品 B 在当前磁场作用下的大磁畴尺寸会远小于样品 A 的大磁畴尺寸, 见图 5(c). 我们认为产生这种差别的原因如下: (1) 磁场是在样品 B 中磁畴自发形成后才施加的. (2) 外加磁感应强度为 0.3 T 的磁场并不是非常大. 样品 B 主要是通过畴壁位移形成一定尺寸的择优取向生长的磁畴. (3) 在这个过程中, 由于大尺寸磁畴的产生需通过畴壁位移来实现, 但畴壁位移需要较强的磁场, 于是在样品 B 中就没有像样品 A 那样大尺寸的磁畴出现. 对于样品 A, 由于强磁各向异性的作用, 沿着磁场方向的大磁畴影响内部奥氏体向马氏体的转变后马氏体畴的排列方式, 不能出现像样品 B 中的马氏体准单畴. 对于样品 B, 没有样品 A 那样强磁各向异性的存在, 所有磁畴都会受到结构相变的影响, 并且磁畴和结构畴在奥氏体向马氏体的转变过程中发生强烈耦合. 在外加磁场的作用下, 样品 B 中形成一个易磁化轴方向沿外加磁场 H 方向的准单畴^[9,10], 见图 5(d). 可以认为, 样品 B 中马氏体准单畴孪晶体积分数比样品 A 大很多. 经过铁磁和马氏体相变之后, 将样品 A 和样品 B 放入具有循环拉伸-压缩系统的横向磁场中, 如图 1 所示. 由于马氏体准单畴孪晶对外界应力和横向磁场的作用十分敏感^[3-10], 因此, 根据马氏体准单畴孪晶体积分数的多少, 可以很自然地想像到样品 A 中的正向应变、可逆应变和 ΔM 比样品 B 的相应值小很多. 此外, 在随后的拉伸-压缩实验中, 横向施加的磁场不是很强, 但由于样品 A 中磁场诱导的强烈磁

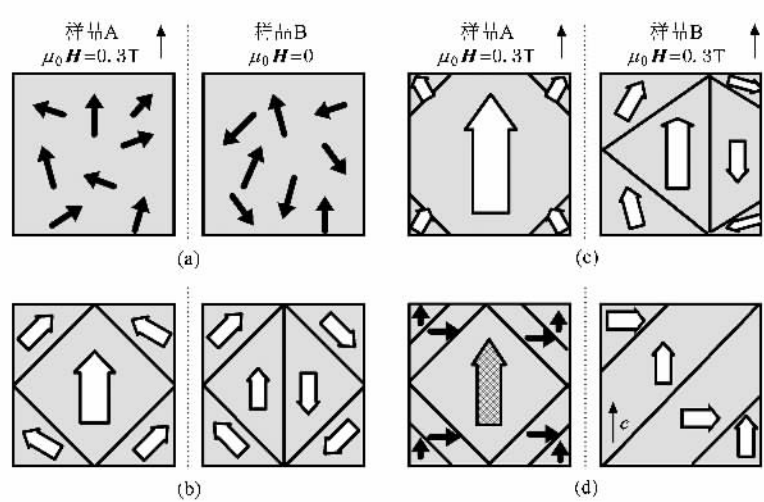


图 5 不同热磁处理过程中样品 A 和样品 B 的磁畴和结构畴随温度的演变 将样品 A 与样品 B 作比较 ,在奥氏体-马氏体变化中 ,由于强磁各向异性(样品 A 的中心区域网状箭头所示)的作用 样品 A 中较难出现马氏体准单畴 (a) $T > T_C$ ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) (b) T ($\sim 90^{\circ}\text{C}$) $< T_C$ (c) T ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) $> M_s$ (d) $T < M_s$ ($\sim 43^{\circ}\text{C}$)

各向异性导致样品 A 内部的磁矩较难转向到外加的横向磁场方向 ,即图 5 (d)样品 A 的中心网状箭头所指的磁化强度矢量不易随横向磁场和拉伸-压缩应力作用而改变方向 结果导致样品 A 的 ΔM 比未经处理的样品还要小 .

4. 结 论

通过对热磁预先处理的 $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{28.7}\text{Ga}_{21}$ 单晶的磁学和力学行为的对比研究 ,我们可以发现 :单晶样品在磁场下从高于居里温度冷却至室温 ,在此基础

上测量获得的可逆应变、磁化强度的变化比在经历顺磁-铁磁相变后但未发生奥氏体-马氏体相变前施加磁场的样品的相应值要小很多 .这是由于在磁场作用下样品从高于居里温度冷却至室温过程中 ,样品中的磁畴在磁场作用下获得择优生长 ,导致形成择优取向的大磁畴和强磁各向异性 .这种择优取向的大磁畴在随后马氏体相变期间影响马氏体畴的排列方式 ,这种排列方式不同于在奥氏体-马氏体相变时施加磁场诱导出的准单畴马氏体 ,从而使得该样品中的可逆应变和磁化强度的变化都比较小 .

[1] Webster P J , Ziebeck K R , Twon R L , Peark M S 1984 *Phil. Mag.* B **49** 295

[2] Ullakko K , Huang J K , Kantner C , O 'Handley R C , Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966

[3] Müllner P , Chernenko V A , Kosterz G 2003 *Scripta Mater.* **49** 129

[4] Straka L , Heczko O 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **290** 829

[5] Liu G D , Wang X Q , Dai X F , Liu Z H , Yu S Y , Chen j L , Wu G H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4883 (in Chinese) [刘国栋、王新强、代学芳、柳祝红、于淑云、陈京兰、吴光恒 2006 物理学报 **55** 4883]

[6] Liang T , Jiang C B , Xu H B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1719 (in Chinese) [梁 婷、蒋成保、徐惠彬 2005 物理学报 **54** 1719]

[7] Heczko O 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **290** 787

[8] Straka L , Heczko O 2006 *Scripta Mater.* **54** 1549

[9] Li G , Liu Y , Ngoi B K A 2005 *Scripta Mater.* **53** 829

[10] Li G , Liu Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 232504

The thermal and magnetic pre-treatments dependence of the magneto-mechanical behavior of Ni-Mn-Ga single crystal

Lü Zhao-Cheng Li Guang[†]

(School of Physics and Materials Science , Anhui University , Hefei 230039 , China)

(Received 19 May 2008 ; revised manuscript received 14 October 2008)

Abstract

The effects of thermo-magnetic pre-treatments on the magnetism and mechanical properties of $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{28.7}\text{Ga}_{21}$ single crystal were studied. Two samples A and B were heated to a temperature above their Curie temperature (T_C) and then cooled down to room temperature via different cooling processes. An external magnetic field was applied during cooling of sample A from $T > T_C$ to room temperature. For sample B, the same magnetic field was applied at T below its T_C but higher than its austenite to martensitic transformation temperature during cooling. The reversible strain and change in magnetization (ΔM) measured at room temperature for sample A are much smaller than those for sample B. It was supposed that with the appearance of the magnetic field during the transformation from austenite to martensitic phase, the field tends to induce a favorable single martensitic domain in sample B, leading to the greater reversible strain and ΔM . However, preferential magnetic domains may develop in sample A by applying the same magnetic field during the transition from paramagnetism to ferromagnetism, leading to the different alignments of martensitic domains from those in sample B. This might be the reason for the smaller reversible strain and ΔM in sample A.

Keywords : magnetomechanical training , Ni-Mn-Ga single crystal , ferromagnetic and martensitic transformations

PACC : 7500 , 7580

[†] Corresponding author. E-mail : liguang@ustc.edu.cn