

# Ni<sub>54</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub> 单晶的形状记忆和超弹性\*

柳祝红<sup>†</sup> 马星桥

(北京科技大学物理系, 北京 100083)

(2011年5月4日收到; 2011年5月11日收到修改稿)

本文研究了单晶 Ni<sub>54</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub> 不同方向的形状记忆效应、超弹性和磁性. 研究发现, 单晶样品具有良好的双向形状记忆效应. 不同晶体学方向的可回复应变随着热循环次数的变化而改变. 在外应力作用下, 通过应力诱发马氏体相变, 样品在 [001], [110], [111] 方向分别产生了 3.3%, 2% 和 3% 的可回复应变平台. 磁性测量结果表明马氏体的磁晶各向异性能约为  $4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , 远远小于变体孪生所需机械应力能. 因此磁场的作用是使磁矩发生转动而不是使孪晶界移动, 成功揭示了不能在 NiFeGa 中获得大磁感生应变的物理根源.

**关键词:** 磁性形状记忆合金, NiFeGa 单晶, 形状记忆效应, 超弹性

**PACS:** 81.30.Kf, 75.50.Cc

## 1 引言

磁性形状记忆合金 (magnetic shape memory alloy, MSMA) 备受关注主要是因为它具有磁场控制的磁性形状记忆效应. 在磁场作用下, 可以产生较大的可回复应变. 因此, 该类合金兼有可恢复应变大、高响应频率和可精确控制的综合特性, 在新型驱动和传感材料方面具有潜在的应用前景. 自从 Ni<sub>2</sub>MnGa 被发现具有大的磁感生应变和磁场控制的双向形状记忆效应以后<sup>[1-3]</sup>, 世界多个研究小组都在积极寻求和探索新的磁性形状记忆合金. 到目前为止, 已经开发出了 NiMnAl<sup>[4]</sup>, CoNiGa(Al)<sup>[5,6]</sup>, NiFeGa<sup>[7,8]</sup>, NiMnIn(Sn, Sb)<sup>[9]</sup> 等一系列形状记忆合金. Ni-Fe-Ga 合金虽然有很好的热弹性马氏体相变<sup>[10]</sup>, 形状记忆效应和良好的延展性<sup>[8]</sup>, 但是至今并没有在 NiFeGa 单晶样品中获得大的磁感生应变. 关于其磁感生应变的报道, 也只有一篇文献, 在 Ni<sub>54.2</sub>Fe<sub>19.3</sub>Ga<sub>26.5</sub> 单晶中仅得到了 0.02% 的磁感生应变<sup>[11]</sup>, 远远小于 NiMnGa 合金中高达 9.5% 的磁感生应变<sup>[3]</sup>. 因此, 后续的工作比较集中在磁畴的观察<sup>[12]</sup>, 超弹性的研究<sup>[13]</sup> 以及掺杂对其相变的影响<sup>[14]</sup> 等方面. 到目前为止, 关于为

什么在 NiFeGa 中不能产生大磁感生应变的机理尚未有研究. 本文讨论了单晶 Ni<sub>54</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub> 不同方向的磁性、形状记忆效应和压应力诱发的马氏体相变. 实验发现, 在压力作用下, 该材料具有良好超弹性性质, 不同方向诱发马氏体相变的所需要的能量以及应力诱发马氏体相变所产生的应变平台大小不同. 根据磁性测量结果, 分析了该类材料中磁感生应变小的原因, 提出了改进磁感生应变性质的可能途径.

## 2 实验方法

合金的原料是纯度为 99.99% 的 Ni, Fe, Ga 单质金属. 组分为 Ni<sub>54</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub> 的单晶样品利用 MCGS-3 设备, 采用冷坩埚系统提拉法, 在高纯氩气中沿 [001] 方向生长. 生长参数为: 生长速率 15 - 30 mm/h, 籽晶杆转速 30 r/min. 样品的取向由 X 射线背反射 Laue 法确定. 交流磁化率实验所用的交流磁场为 400 A/m, 频率为 77 Hz. 样品沿不同方向切成 2 mm × 2 mm × 3 mm 的尺寸进行应变测量. 相变应变的测量采用电阻应变片的方法. 超弹性实验采用 Instron 4301 拉伸压缩仪测

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51001010) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhliu@ustb.edu.cn

量. 压力的最大限为 5 kN. 磁性测量采用振动样品磁强计 (QUANTUM DESIGN 公司) 测量, 磁场最大限度 30 kOe (1 Oe=79.5778 A/m), 温度变化范围 50—400 K.

### 3 结果与讨论

图 1 给出了单晶样品  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  的交流磁化率  $\chi$  随温度  $T$  的变化关系. 由图看出, 该单晶样品的居里温度  $T_C=302\text{ K}$ , 马氏体转变温度  $M_S=270\text{ K}$ . 相变结束后, 继续降低温度, 在 175 K 处发现样品的交流磁化率显示一个峰, 对应着中间马氏体相变. 在随后的升温过程中, 在 200 K 处出现曲线出现一个升温峰, 对应着中间马氏体相变的逆相变. 继续升高温度, 交流磁化率显示一个急剧的上升对应着马氏体相变的逆相变, 逆相变起始温度  $A_S=272\text{ K}$ .

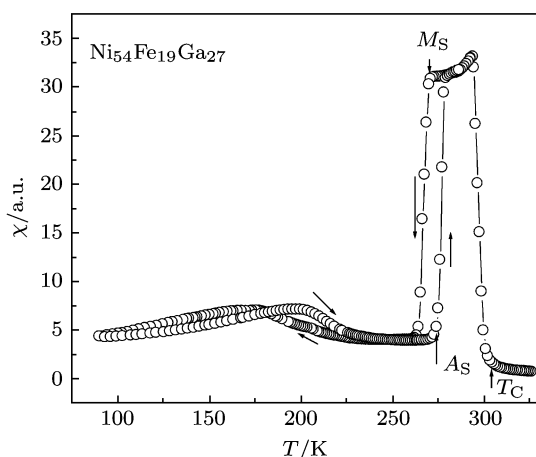


图 1 单晶  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  的交流磁化率  $\chi$  随温度  $T$  的变化关系

图 2(a),(b),(c) 分别给出了  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  单晶样品在 [001],[111] 和 [112] 三个方向的应变  $\lambda$  随温度  $T$  的变化关系. 可以看到单晶样品的不同晶体学方向在相变过程中都显示了应变突变和很好的双向形状记忆效应. 沿着样品的 [001] 方向, 降温时, 样品伸长, 应变值为 0.12%. 热循环过程不改变伸长的特性; 沿着样品的 [111] 方向, 第一次循环时, 样品伸长, 应变值为 0.03%. 继续进行第二次热循环, 样品由原来的伸长变为收缩, 其收缩量为 0.06%; [112] 方向的样品, 两次热循环训练中, 样品都是收缩的, 第二次的收缩量高于第一次, 达到 0.12%. 降温过程中,  $\text{NiFeGa}$  样品发生热诱发的

马氏体相变, 电镜观察显示  $\text{NiFeGa}$  样品的热诱发马氏体的类型是 5 层调制的马氏体 (10 M)<sup>[12]</sup>. 在热诱发相变过程中, 会产生 24 个马氏体变体, 每个变体具有不同的取向. 几个变体之间会组成变体群, 变体群的自协作作用会使样品的应变减至最小. 即使在单晶样品中, 自协作作用使变体在不同方向均匀分布, 马氏体变体所产生的应变将会互相抵消, 这样的样品不显示大的宏观应变. Ishida 等人通过电镜观察了样品  $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{22}\text{Ga}_{27}$  在 3 次热循环过程中的马氏体变体和磁畴结构, 发现每次热循环过程中生成的自协作马氏体变体群不一样<sup>[12]</sup>. 也就是说每次热循环之后, 变体排列方式会发生改变, 因此导致相变应变不稳定. 同时, 马氏体相变过程中, 会产生缺陷, 比如说孪晶缺陷和层错缺陷, 缺陷面和层错面的移动, 都会影响到变体的排列方式. 随着热循环增加, 缺陷会累积, 也会导致热诱发马氏体相变应变的不重复.

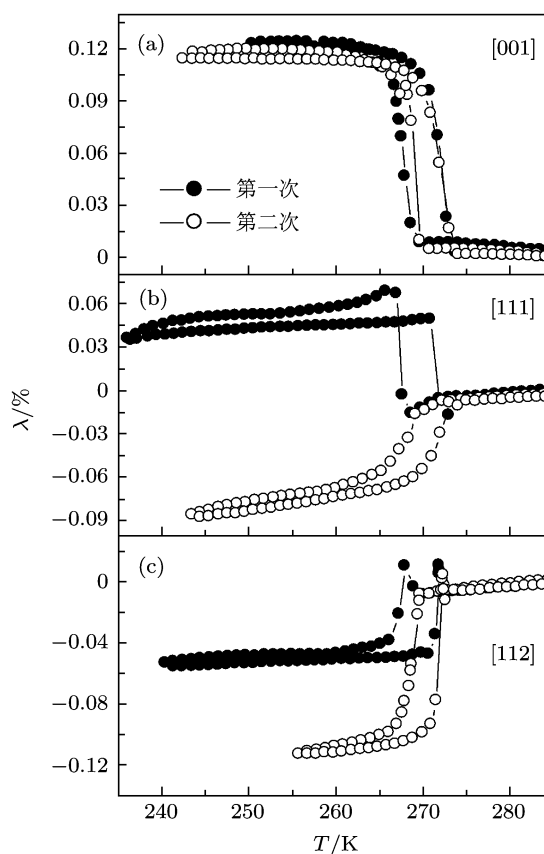


图 2  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  不同晶体学方向的应变 - 温度曲线 (a) [001] 方向;(b) [110] 方向;(c) [112] 方向

图 3 给出了室温下单晶样品沿 [100],[110] 和 [111] 方向压缩的应力 ( $\sigma$ ) - 应变 ( $\epsilon$ ) 曲线. 由于测试温度高于马氏体逆相变结束温度, 因此

卸载后所有样品都可以完全回复到原状. 单晶样品在三个低指数方向都显示了很好的超弹性性质. 在 [111] 方向, 应力达到 61MPa, 能量密度 ( $\frac{1}{2}\sigma\varepsilon$ ) 达到  $3.3\times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  时 ( $1 \text{ erg}=10^{-7}\text{J}$ ), 发生相变. 在 61 MPa 作用下, 通过应力诱发马氏体相变可以产生 3%的应变平台, 所需要的能量为  $9.2\times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ . 值得指出的是, 在应力作用下, 变体会产生择优取向, 也就是说在应力作用下产生的是取向马氏体, 而我们前面说过, 在热的作用下, 相变的产物是自协作马氏体. 因此在应力的作用下观察到的相变应变远远大于图 2 中的热诱发相变产生的应变. 在 [110] 方向, 应力和能量密度分别达到 103 MPa,  $5.6\times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  时, 应力诱发马氏体相变. 在 [110] 方向通过应力诱发相变产生的应变平台是 2%, 所需要的能量为  $10.3\times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ . 在 [001] 方向, 出现了两步相变, 第一步和第二步马氏体相变的临界应力分别

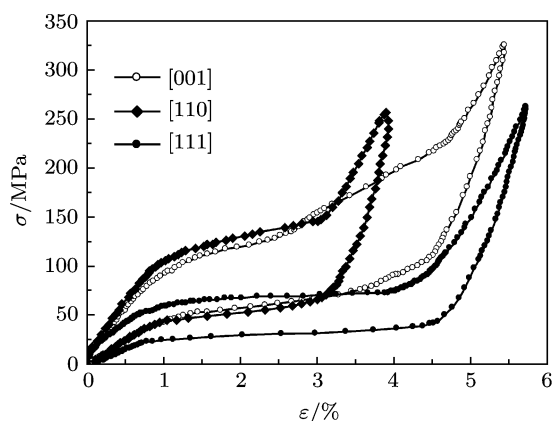


图 3 单晶  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  沿 [001],[110],[111] 方向压缩的应力-应变曲线

为 103 和 158 MPa, 相对应的相变启动所需要的能量密度为  $5.6\times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  和  $1.9\times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ . 通过两步相变产生的应变约为 3.3%. 通过比较可知, [111] 方向的诱发相变所需要的能量小于 [001] 和 [110] 两个方向所需要的能量. 不同晶体取向的超弹性各向异性归因于晶体学方向上弹性和变体取向的差异. 我们还可以看出在 [110],[111] 方向的应力滞后分别为  $\sim 19 \text{ MPa}$  和  $\sim 8 \text{ MPa}$ . 随着应力增加, 这两个方向的应力滞后几乎是常数. 而在传统的形状记忆合金  $\text{CuZnAl}$  中<sup>[15]</sup>, 应力滞后几乎都是随着应力的增加而增大的. 这主要是因为传统形状记忆合金中更加容易产生位错, 随着应

力增加, 产生的位错越来越多. 而在 [100] 方向, 第一步和第二步马氏体相变应力滞后分别为 48 MPa 和 94 MPa. 随着变形量的增加, 应力滞后是逐渐增大的.

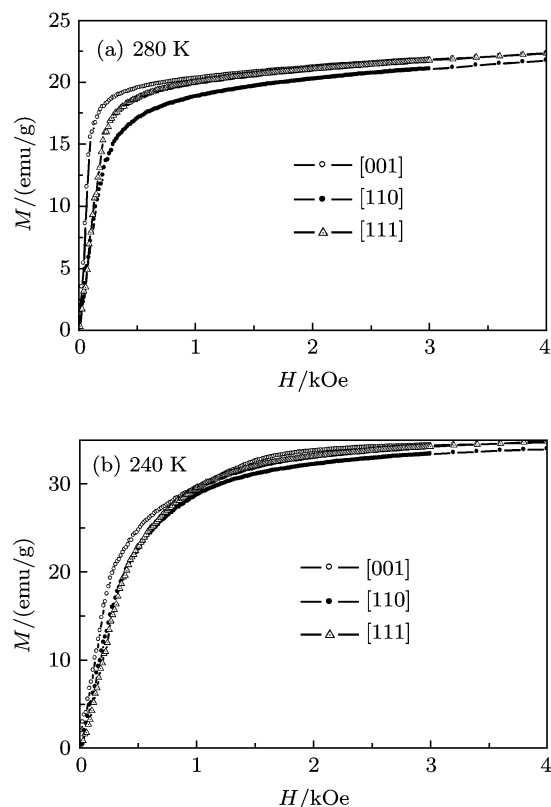


图 4 单晶  $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$  不同温度下的磁化曲线

$\text{Ni-Fe-Ga}$  合金马氏体相变的路径和马氏体相变的产物受合金成分和测试条件 (比如说温度和应力) 的影响. 马氏体的结构非常复杂, 包括 5 层调制 (10 M) 的四方或者单斜马氏体; 7 层调制 (14 M) 的正交或者单斜马氏体以及非调制的四方  $\text{L1}_0$  马氏体. 在  $\text{Ni-Fe-Ga}$  单晶和多晶中都已经观察到了多步马氏体相变<sup>[13,16]</sup>. 根据  $\text{NiMnGa}$  差热分析的结果, 相变生成 10 M 马氏体的相变潜热小于 14 M 的相变潜热, 14 M 的相变潜热小于  $\text{L1}_0$  马氏体的相变潜热<sup>[17]</sup>. 这也就是说生成 10M 需要相对较小的驱动力, 而生成  $\text{L1}_0$  马氏体需要较大的驱动力. Sutou 等人指出热诱发的马氏体相变是  $\text{L2}_1 \rightarrow 10 \text{ M}$  的马氏体, 而应力诱发的马氏体是  $\text{L2}_1 \rightarrow 14\text{M} \rightarrow \text{L1}_0$  的马氏体<sup>[12]</sup>. 由上面的图可以看出, 室温下, [111] 方向的相变驱动力小于 [001] 和 [110] 两个方向的驱动力. 而 [001] 方向应力诱发了两步马氏体相变, 据此我们认为在 [001] 方向观察到第一步应力

诱发的马氏体相变应该是发生了  $L2_1 \rightarrow 14M$  的结构转变, 第二步相变是  $14M \rightarrow L1_0$  的中间马氏体相变. 在  $[110]$  方向应力诱发的是  $L2_1 \rightarrow 14M$  的结构转变. 在  $[111]$  方向应力诱发马氏体相变所需要的能量最低, 因此应力诱发的是  $L2_1 \rightarrow 10M$  的马氏体相变.

图 4(a) 和 (b) 分别给出了单晶 NiFeGa 样品母相和马氏体相沿  $[001]$ ,  $[110]$  和  $[111]$  方向测量的  $M-H$  曲线. 很明显, 对于立方结构的母相,  $[001]$  是易磁化方向,  $[110]$  较  $[111]$  方向难磁化. 母相在三个方向的  $M-H$  曲线形状几乎一样. 然而在马氏体相, 虽然三个方向的饱和磁矩相同, 但是在磁化过程中表现出完全不同磁化曲线的形状. 磁化到饱和之前,  $[001]$  曲线表现出明显的三段式磁化过程, 即  $0-0.5$  kOe, 磁矩  $M$  随外磁场  $H$  线性增加;  $0.5-2$  kOe,  $M$  随  $H$  缓慢增加; 大于  $2$  kOe, 磁化逐渐趋近饱和. 而  $[110]$  和  $[111]$  方向的磁化曲线形状非常相似,  $M$  随着  $H$  逐渐增加, 最后趋近饱和.

在单晶 NiMnGa 中, 当马氏体是  $10M$  或者  $14M$  调制结构时, 样品展现出从  $0.12\%-9.5\%$  不等的大磁感生应变<sup>[2,3]</sup>. 目前普遍认为大磁感生应变来源于孪晶界移动引起的变体重排. 孪晶界运动的驱动力来源于马氏体变体之间磁晶各向异性能或 Zeeman 能的差别<sup>[18]</sup>. 只有当磁晶各向异性能大于变体孪生所需要的机械能时, 磁场的作用才能使变体重取向, 否则磁场的作用是使磁矩发生转动, 而磁矩转动几乎不能带来大的应变. 马氏体态下, NiFeGa 单晶沿  $[100]$ ,  $[110]$  和  $[111]$  方向达到饱和所需要的能量  $K_u = \frac{1}{2} M_s H_a$ , 其中  $M_s$  是饱和磁化强度,  $H_a$  是各向异性场. 根据晶胞体积<sup>[12]</sup> 以及原子量, 可以估算出  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  的质量密度为  $8.5\text{g/cm}^3$ . 由磁化曲线数据, 计算出马氏体的磁晶各向异性能密度约为  $4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ . 根据文

献报道, 在 NiFeGa 中, 变体孪生所需要的应力  $\sigma_{tw}$  与 NiMnGa 合金中的孪生应力相当, 都在  $2\text{MPa}$  左右<sup>[13]</sup>. 变体孪生所需要的机械能由公式  $\sigma_{tw}\epsilon_0$  计算得出, 其中  $\epsilon_0$  理想状态下的最大应变,  $\epsilon_0 = 1 - \frac{c}{a}$  ( $a, c$  是马氏体的晶格常数), 完全由晶体结构决定<sup>[3]</sup>. 我们之前的研究表明<sup>[8]</sup>, 马氏体的晶格参数为  $a = 5.8565\text{\AA}$ ,  $b = 5.7336\text{\AA}$ ,  $c = 5.4507\text{\AA}$ , 因此  $\epsilon_0 = 6.9\%$ . 计算得出变体孪生所需机械能为  $1.4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ . 通过上述比较可知, 磁晶各向异性能远远小于孪生应力能. 也就是说, 磁矩发生转动比变体重取向所需要的能量小的多. 因此, 在外加磁场的作用下, 磁场的作用是使磁矩发生转动而不是驱动孪晶界移动. 这也是为什么一直没有在 NiFeGa 单晶样品中发现大的磁感生应变的原因. 根据分析可知, 若要提高 NiFeGa 材料的磁感生应变, 必须要提高该类材料的各向异性. 可以通过掺杂各向异性比较强的材料, 比如掺杂稀土 Gd 等来试图改善材料的性能.

## 4 结论

用交流磁化率, 相变应变, 超弹性和磁测量手段表征了单晶  $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$  的基本物理性质. 实验结果表明, 样品显示良好的形状记忆和各向异性超弹性性质. 应力诱发马氏体相变时, 在  $[110]$  方向所需要的能量低于  $[001]$  和  $[111]$  方向的所需的能量, 这主要是因为它们生成了不同调制类型的马氏体, 导致相变所需要的驱动力不一样. 同时, 磁性测量表明, 单晶的磁晶各向异性能远远小于孪晶界移动所需要能量, 因此在外磁场作用下, 磁矩发生转动而不是孪晶移动, 导致很难观察到磁感生应变. 通过分析指出提高材料的各向异性是改善材料的磁感生应变特性的途径.

- [1] Ullakko K, Huang J K, O'Handley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [2] Wu G H, Yu C H, Meng L Q, Chen J L, Yang F M, Qi S R, Zhan W S, Wang Z, Zheng Y F, Zhao L C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2990
- [3] Sozinov A, Likhachev A A, Lanska N, Ullakko K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1746
- [4] Fujita A, Fukamich. K, Gejima F, Kainuma R, Isshida K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3054

- [5] Wuttig M, Li J, Craciunescu C 2001 *Scr. Mater.* **44** 2393
- [6] Oikawa K, Wulff L, Iijima T, Gejima F, Ohmori T, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3290
- [7] Oikawa K, Ota T, Ohmori T, Tanaka Y, Morito H, Fujita A, Kainuma R, Fukamichi K, Ishida K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 5201
- [8] Liu Z H, Zhang M, Cui Y T, Zhou Y Q, Wang W H, Wu G H, Zhang X X, Xiao G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **82** 424

- [9] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4358
- [10] Zheng H X, Liu J, Xia M X, Li J G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1719 (in Chinese) [郑红星, 刘剑, 夏明许, 李建国 2005 物理学报 **54** 1719]
- [11] Morito H, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4993
- [12] Murakami Y, Shindo D, Oikawa K, Kainuma R, Ishida K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3695
- [13] Sutou Y, Kamiya N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1275
- [14] Yu S Y, Liu H Y, Qu J P, Li Y X, Liu Z H, Chen J L, Dai X F, Wu G H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3022 (in Chinese) [于淑云, 刘何燕, 曲静萍, 李养贤, 柳祝红, 陈京兰, 代学芳, 吴光恒 2006 物理学报 **55** 3022]
- [15] Sehitoglu H, Jun J, Zhang X, Karaman I, Chumlyakov Y, Maier H J, Gall K 2001 *Acta Mater.* **49** 3609
- [16] Masdeu F, Pons J, Segui C, Cesari E, Dutkiewicz J 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291** 816
- [17] Cui Y T, Zhu Y B, Wang W L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 861 (in Chinese) [崔玉亭, 朱亚波, 王万录 2004 物理学报 **53** 861]
- [18] O'Handley R C 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3263

# Shape memory effect and superelasticity in single crystal $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ \*

Liu Zhu-Hong<sup>†</sup> Ma Xing-Qiao

(Department of Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 4 May 2011; revised manuscript received 11 May 2011)

## Abstract

Shape memory effect and superelasticity are studied in this paper. At room temperature, perfect strain plateaus of 3.3%, 2% and 3% are obtained in the [001], [110] and [111] directions. The energies required to induce the martensitic transformation in different crystallographic directions are estimated from the stress-strain results. Each of the magnetization curves in the martensitic phase indicates that a magnetic anisotropy energy density  $K_u = \frac{1}{2}M_s H_a = 4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , which is far smaller than the mechanical driving force for variants twinning. This interpretes why only a little magnetic field induced strain in NiFeGa alloy has been observed so far.

**Keywords:** ferromagnetic shape memory alloys, NiFeGa, shape memory effect, superelasticity

**PACS:** 81.30.Kf, 75.50.Cc

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51001010).

<sup>†</sup> E-mail: zhliu@ustb.edu.cn