

# 多晶 $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$ ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) 合金的磁诱发应变\*

彭文屹<sup>†</sup> 覃金章 爱生 严明明

(南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330031)

(2009 年 11 月 21 日收到; 2010 年 3 月 5 日收到修改稿)

采用 X 射线衍射分析、显微形貌观察、差示扫描量热法、标准电阻应变计法等实验方法, 研究了室温下多晶  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ , 原子分数) 合金在低磁场中的磁诱发应变性能. 结果表明,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$  合金经过长时间的固溶处理, 在冷却过程中会出现  $\text{fcc}(\gamma) \rightarrow \text{fct}(\gamma')$  马氏体相变, 形成  $(\gamma + \gamma')$  两相组织; 随着锰含量的升高,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$  合金的  $\text{fcc} \rightarrow \text{fct}$  马氏体相变程度更大, 磁诱发应变性能更好.  $\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$  合金在室温和 0.9 T 磁场中的磁诱发应变可达  $9.1 \times 10^{-5}$ .

**关键词:** 磁诱发应变, MnCu 合金, 马氏体相变

**PACC:** 8185, 7550E, 8130K

## 1. 引 言

磁形状记忆合金是一类重要的智能材料, 在声纳、线性马达、振动和噪声控制、微位移器、微波器件、机器人等领域都有广泛的应用前景. 对于磁形状记忆合金, 磁诱发应变 (magnetic field induced strain, MFIS) 是衡量其性能的最重要指标<sup>[1]</sup>. 目前的研究和开发大部分都是关于铁磁性的, 比如 Ni-Mn-Ga<sup>[1,2]</sup>, Fe-Pd<sup>[3]</sup>, Co-Ni<sup>[4]</sup> 等. 与铁磁体一样, 反铁磁性合金也是一种重要的磁有序材料<sup>[5]</sup>, 在低温或强磁场条件下同样具有较大的 MFIS. Lavrov 等人<sup>[6]</sup> 发现  $\text{La}_{1.99}\text{Sr}_{0.01}\text{CuO}_4$  晶体在 14 T 和室温时 MFIS 达到 1%. Mahendiran 等人<sup>[7]</sup> 的研究表明, 多晶反铁磁性材料  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  在  $T = 25 \text{ K}$  和  $H = 14.7 \text{ T}$  时 MFIS 可达  $1.5 \times 10^{-3}$ . 然而这些低温或高磁场条件下的大磁诱发应变很难达到实际应用要求. Peng 和 Zhang<sup>[8]</sup> 的研究表明, 反铁磁性  $\text{Fe}_{58}\text{Mn}_{42}$  合金在 1 T 和室温时 MFIS 可达  $1.69 \times 10^{-4}$ , 并且合金呈现出良好的塑性和加工性能, 成本也较低. Mn-Cu 合金与 Mn-Fe 合金同属于  $\gamma$ -Mn 基合金, 各项性能极为相似, 并且很早就被作为高阻尼材料来研究<sup>[9]</sup>. 经过半个多世纪的发展, Mn-Cu 合金已经成为了一种应用非常广泛的高阻尼材料<sup>[10]</sup>. 但是到目前为止, 关

于 Mn-Cu 合金 MFIS 的研究尚少, 本文主要就多晶  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) 合金在室温和低磁场下的 MFIS 性能进行了研究, 并分析了 MFIS 产生的机理.

## 2. 实验内容和结果

以电解所得的锰 (99.9%) 和铜 (99.9%) 为原材料, 配制成分 (原子分数计量, 下同) 为  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的母合金. 在真空电弧炉中熔炼, 保护气体为氩气 (气压为 60 kPa), 反复熔炼至成分均匀, 随炉冷却至室温. 将所得的铸锭置于真空管式炉中进行固溶处理 (固溶温度 1173 K, 时间分别为 5 h 和 100 h), 然后淬火至室温, 电火花切割成  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  大小的块状试样. 用 Bruker D8 Fucus 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测试试样的相结构. 用硝酸酒精 (硝酸浓度为 4%) 腐蚀试样, 在 MF3 型高性能金相显微镜下观察试样的微观形貌. 用 NETZSCH DSC 200 F3 型差示扫描量热仪 (DSC) 对试样的相变温度进行分析. 采用标准电阻应变计法测量试样的 MFIS 性能, 所用的应变片型号为 BF120-1AA, 电阻应变仪型号为 YJD-1, 应变片方向与外加磁场方向平行, 磁场强度在 5 min 内从 0 T 升高到 0.9 T, 保持 5 min, 然后在 5 min 内降低到 0 T.

\* 教育部科学技术研究重点项目 (批准号: 209067) 和江西省教育厅科技项目 (批准号: GJJ08004) 资助的课题

<sup>†</sup> E-mail: wenyi.peng@163.com

图 1 分别是  $Mn_{1-x}Cu_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金固溶处理 5 h 和 100 h 的 XRD 图谱. 由图可知, 所有试样都有 fcc( $\gamma$ ) 相的 111, 200, 220 特征衍射峰. 在

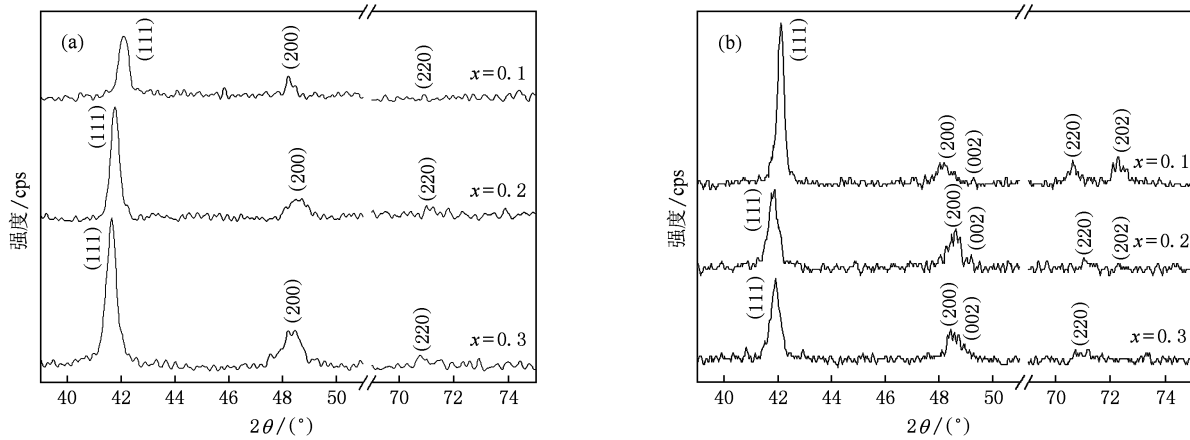


图 1  $Mn_{1-x}Cu_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金的 XRD 图谱 (a) 固溶时间 5 h; (b) 固溶时间 100 h

图 2 分别是  $Mn_{0.7}Cu_{0.3}$  合金固溶处理 5 h 和  $Mn_{0.9}Cu_{0.1}$  合金固溶处理 100 h 的金相照片. 图 2(a) 是树枝状晶凝固组织, 从 XRD 测试结果分析, 它是  $\gamma$  相. 图 2(b) 中显示, 合金是两相组织, 结合 XRD

测试结果分析, 其中一相是  $\gamma$  相, 另一相是  $\gamma'$  相. 文献[11]报道,  $\gamma'$  相一般为小块晶组织, 周围伴有浮凸, 以及孪晶、层错和位错等亚结构. 对比图 2(a), (b) 中的白色的小块晶为  $\gamma'$  相, 黑色相为  $\gamma$  相.

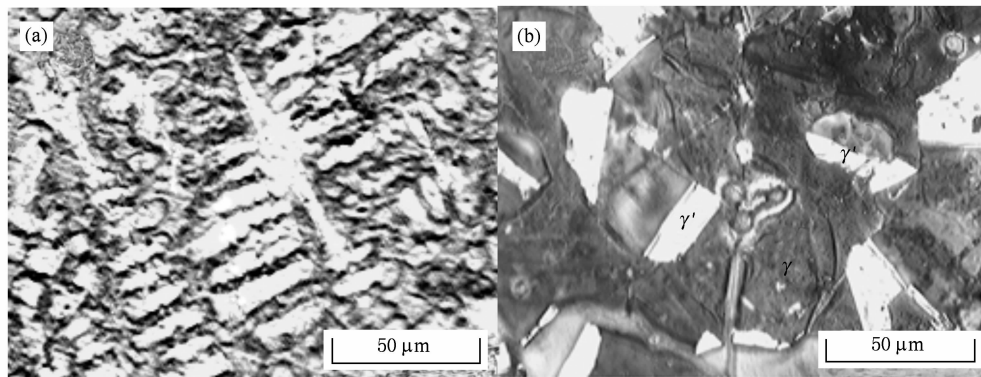
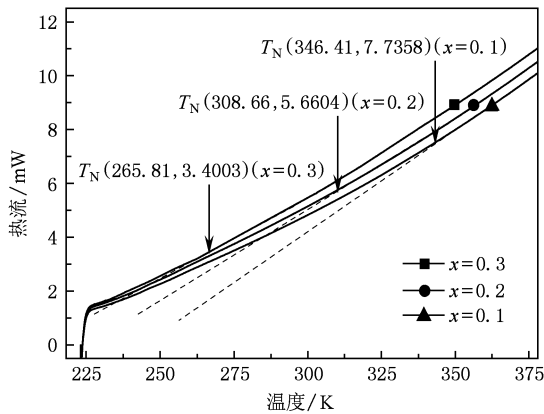
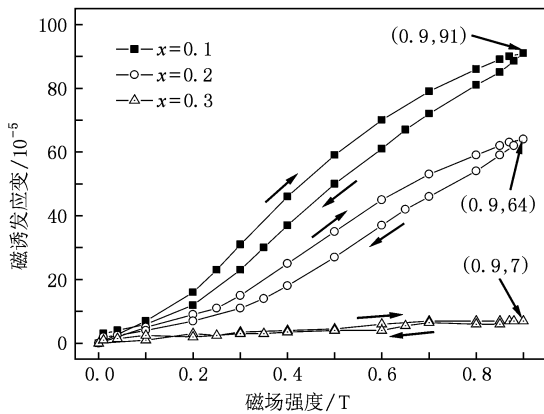


图 2  $Mn_{1-x}Cu_x$  合金的金相形貌 (a)  $x = 0.3$  固溶时间 5 h; (b)  $x = 0.1$ , 固溶时间 100 h

图 3 是  $Mn_{1-x}Cu_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金的 DSC 曲线. 从图中可以看出, 随着温度的升高, 曲线的斜率不断上升, 最后到一定温度后不再变化. DSC 曲线的斜率表征了材料在加热过程中等压热容 (等压热容  $C_p = dQ/dT$ ) 的变化情况, 在曲线斜率上升到不再变化的过程中合金的潜热发生了突变. 这一突变是由于合金发生了从顺磁性到反铁磁性的转变, 因此突变点为合金的耐尔点 ( $T_N$ )<sup>[12]</sup>, 即  $Mn_{0.7}Cu_{0.3}$ ,  $Mn_{0.8}Cu_{0.2}$ ,  $Mn_{0.9}Cu_{0.1}$  合金的  $T_N$  点分别为

265.81, 308.66, 346.41 K. 这与 Yin 等人<sup>[13]</sup>用超量子干涉仪 (SQUID) 的检测和分析结果相符.

图 4 为  $Mn_{1-x}Cu_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金的 MFIS 测试结果. 结果显示,  $MnCu$  合金能在低磁场和室温的条件下产生 MFIS, 并且在 0.9 T 时还未达到饱和. 随着锰含量的升高, 应变增加得更快,  $Mn_{0.7}Cu_{0.3}$  合金的 MFIS 很小,  $Mn_{0.8}Cu_{0.2}$  和  $Mn_{0.9}Cu_{0.1}$  合金得到的最大 MFIS 分别为  $6.4 \times 10^{-5}$ ,  $9.1 \times 10^{-5}$ .

图3  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金的 DSC 曲线图4  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金的 MFIS 曲线

### 3. 分析和讨论

$\text{Mn-Cu}$  合金的  $\text{fcc} \rightarrow \text{fct}$  马氏体相变和顺磁  $\rightarrow$  反铁磁转变密切相关. 早在 1957 年, Bacon 等人<sup>[14]</sup> 就对富锰的  $\gamma\text{Mn-Cu}$  合金进行了中子衍射的研究, 发现当  $C_{\text{Mn}} > 69\text{at.}\%$  时, 合金中一旦出现反铁磁转变, 就会发生  $\text{fcc} \rightarrow \text{fct}$  四方畸变, 而且当  $C_{\text{Mn}} > 82\text{at.}\%$  时, 很难区分马氏体相变开始时的温度 ( $M_s$ ) 和  $T_N$  点. 在 1982 年, Shimizu 等人<sup>[15]</sup> 通过 X 射线衍射、电子显微镜等手段对  $\text{Mn-22at.}\%$   $\text{Cu}$  和  $\text{Mn-26at.}\%$   $\text{Cu}$  合金中的相变进行了研究, 发现反铁磁转变引起了  $\text{fcc}$  基体的四方畸变, 其畸变度达到了  $10^{-6}$  数量级, 并认为正是这一畸变触发了  $\text{fcc} \rightarrow \text{fct}$  马氏体相变, 通过形成的马氏体相释放出点阵畸变的内应力.

由二元  $\text{Mn-Cu}$  系相图可知<sup>[16]</sup>, 含量在

30at. %—80at. % 范围内的  $\text{Mn-Cu}$  合金在高温冷却过程中发生单相向两相结构的转变, 转变温度区间为 700—1000 K, 并随  $C_{\text{Mn}}$  的增加而升高, 当  $C_{\text{Mn}} > 60\text{at.}\%$  时接近于 1000 K, 并几乎保持不变. 在图 1 (a) 中, 固溶处理 5 h 后的合金基本只有  $\gamma$  相的衍射峰, 而在图 1 (b) 中, 固溶处理 100 h 后的合金由  $\gamma$  相和  $\gamma'$  相两相的衍射峰组成, 表明合金在长时间的固溶处理, 在冷却过程中发生  $\text{fcc} \rightarrow \text{fct}$  马氏体相变, 即  $\gamma \rightarrow \gamma'$  转变. 对照图 3 中 DSC 曲线可以知道,  $\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}$  合金的  $T_N$  点低于室温, 而  $\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ ,  $\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$  合金的  $T_N$  点高于室温, 在室温下就呈现出反铁磁性.

马氏体相变过程伴随着金相形貌的变化, 主要原因是, 母相和马氏体相之间的转变过程是以切变方式进行的, 是靠母相和新相界面的原子以协同的、集体的、定向的和有序的方式移动, 实现母相到马氏体相的转变. 马氏体相变时晶格改组的原子迁移过程可以假设二次切变过程来解释: 第一次是宏观切变, 第二次是微观切变. 宏观切变在试样表面产生浮凸, 微观切变是以滑移式孪生方式产生的不均匀切变, 形成孪晶、层错和位错等亚结构<sup>[17-19]</sup>. 在图 2 (a) 中, 金相形貌为单一的  $\gamma$  相, 而图 2 (b) 中出现了  $\gamma'$  相组织, 并在周围伴有许多浮凸, 以及一些亚结构, 这显示了合金经过长时间的固溶处理后, 在降温过程中发生了马氏体相变. 由于这些  $\gamma'$  相组织的出现, 在外加磁场下, 合金的反铁磁耦合作用或晶体结构能够改变, 诱发磁性转变或结构转变, 在宏观上就表现为材料尺寸的变化, 即为 MFIS 的变化.

实验中试样的 MFIS 在磁场强度的升高时不断增大, 在磁场强度减小时减小 (如图 4), 显示了多晶  $\text{Mn-Cu}$  合金能够在磁场中产生 MFIS, 并随着磁场强度的变化而变化. 参照 O'Handley 的关于铁磁材料的磁形状记忆效应模型<sup>[20]</sup>, 反铁磁材料在强度为  $H$  的外磁场作用下微孪晶的自由能为

$$G = - (1/2)\chi_{\parallel} H_{\parallel}^2 - (1/2)\chi_{\perp} H_{\perp}^2 - K_{\mu}\alpha^2, \quad (1)$$

其中  $\chi_{\parallel}$ ,  $\chi_{\perp}$  分别为平行和垂直于易磁化轴的磁化率,  $H_{\parallel}$ ,  $H_{\perp}$  分别为外磁场的易磁化方向上的两个分量, 第三项  $K_{\mu}\alpha^2$  为晶体的各向异性能. 由于自由能总是趋于最小, 因而在磁场强度增加时, 自由能升高导致了磁畴界 (孪晶界) 的移动, 在宏观上就表现出 MFIS 的升高, 在磁场强度降低时, 自由能的降

低导致了磁畴界(孪晶界)的反向移动,在宏观上就表现出 MFIS 的降低. 随着锰含量的升高,  $Mn_{1-x}Cu_x$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 合金在磁场中的 MFIS 呈增长趋势(如图 4), 这主要是由于  $\gamma \rightarrow \gamma'$  转变的程度不同. 结合 XRD 和 DSC 测试结果可知, 当锰含量为 70at. % 时, 合金为顺磁体结构,  $\gamma \rightarrow \gamma'$  转变的程度很低, 因而合金的 MFIS 很小; 随着锰含量的升高, 合金的  $\gamma'$  相的特征衍射峰更明显,  $\gamma \rightarrow \gamma'$  转变的程度也就更大, 因而合金中晶体的各向异性性能就更高, 在磁场强度增加时, 自由能导致的磁畴界(孪晶界)的移动就更明显, 在宏观上表现出的 MFIS 就更大. 这说明  $\gamma'$  相有利于 MnCu 合金获得大的磁诱发应变. 然而, 试样的 MFIS 在 0.9T 时还没有达到饱和, 多晶结构在一定程度上影响了试样的 MFIS 性能, 关于单晶 MnCu 合金的 MFIS, 还有待进一步的研究.

## 4. 结 论

1. 多晶  $Mn_{1-x}Cu_x$  ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) 合金固溶时间较短时, 由单一的 fcc ( $\gamma$ ) 相结构组成; 经过长时间的固溶处理后, 由于发生顺磁  $\rightarrow$  反铁磁转变, 冷却过程中会出现 fcc ( $\gamma$ )  $\rightarrow$  fct ( $\gamma'$ ) 马氏体相变, 使得合金由单一的  $\gamma$  相变为 ( $\gamma + \gamma'$ ) 两相组织.

2. 当  $x=0.3$  时, 多晶  $Mn_{1-x}Cu_x$  合金为顺磁体结构,  $\gamma \rightarrow \gamma'$  转变的程度很低, 合金的 MFIS 很小; 随着锰含量的升高, 合金的  $\gamma \rightarrow \gamma'$  转变程度更大, 磁诱发应变性能也更好. 这说明  $\gamma'$  相有利于 MnCu 合金获得大的磁诱发应变.

3.  $Mn_{0.9}Cu_{0.1}$  合金在室温和 0.9 T 磁场中的磁诱发应变可达  $9.1 \times 10^{-5}$ .

- [1] Pons J, Cesari E, Seguí C, Masdeu F, Santamarta R 2008 *Mater. Sci. Eng. A* **481-482** 57
- [2] Xu G L, Chen J D, Chen D, Ma J Z, Yu B H, Si D H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 744
- [3] Fukuda T, Sakamoto T, Kakeshita T, Takeuchi T, Kishio K 2004 *Mater. Trans.* **45** 188
- [4] Dai X F, Liu H Y, Yan L Q, Qu J P, Li Y X, Chen J L, Wu G H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2534 (in Chinese) [代学芳、刘海燕、闫丽琴、曲静萍、李养贤、陈京兰、吴光恒 2006 物理学报 **55** 2534]
- [5] Ma Y B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4976 (in Chinese) [马玉彬 2009 物理学报 **58** 4976]
- [6] Lavrov A N, Komiya S, Ando Y 2002 *Nature (London)* **418** 385
- [7] Mahendiran R, Ibarra M R, Marquina C, Garcia-Landa B, Morellon L, Maignan A, Raveau B, Arulraj A, Rao C N 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 242
- [8] Peng W Y, Zhang J H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262501
- [9] Worrell F T 1948 *J. Appl. Phys.* **19** 929
- [10] Zhong Y, Sakaguchi T, Yin F X 2008 *Mater. Sci. Eng. A* **482** 419
- [11] Siefert A V, Worrell F T 1951 *J. Appl. Phys.* **22** 1257
- [12] Zhang J H, Peng W Y, Lu P, Hsu T Y 2004 *Phys. Stat. Sol. C* **1** 1772
- [13] Yin F X, Ohsawa Y, Sato A, Kawahara K 2000 *Acta Mater.* **48** 1273
- [14] Bacon G E, Dunmur I W, Smith J H, Street R 1957 *Proc. Roy. Soc. A* **241** 223
- [15] Shimizu K, Okumura Y, Kubo H 1982 *Transactions of the Japan Institute of Metals* **23** 53
- [16] Wang C P, Liu X J, Ohnuma I, Kainuma R, Ishida K 2007 *J. Alloys Compd.* **438** 129
- [17] Liu Z H, Wu G H, Wang W H, Chen J L, Ao L, Jin Z X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 640 (in Chinese) [柳祝红、吴光恒、王文洪、陈京兰、敖玲、金重勋 2002 物理学报 **51** 640]
- [18] Li J J, Zhao W R, Zhang Y H, Wang X L, Zhang J F, Guo S H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2849 (in Chinese) [李健靓、赵韦人、张羊换、王新林、张建福、郭世海 2003 物理学报 **52** 2849]
- [19] Markova G V 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **370** 473
- [20] O'Handley R C 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3263

# Magnetic-field-induced strains in polycrystalline $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$ ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ ) alloys\*

Peng Wen-Yi<sup>†</sup> Qin Jin Zhang Ai-Sheng Yan Ming-Ming

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(Received 21 November 2009; revised manuscript received 5 March 2010)

## Abstract

Magnetic-field-induced strain (MFISs) in polycrystalline  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ , atomic fraction) alloys are studied by means of X-ray, photomicrograph, DSC, resistance strain gauge method at room temperature. The results show that  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x$  alloys consist of fcc ( $\gamma$ ) and fct ( $\gamma'$ ) phases after a long period of homogenization because of fcc( $\gamma$ ) $\rightarrow$ fct( $\gamma'$ ) martensitic transformation in the cooling process. The volume proportion of  $\gamma'$  phase increases with the increase of Mn content, so that the samples possess much better MFIS performance. At room temperature, the MFIS in  $\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$  sample reaches 91 ppm in 0.9 T magnetic field.

**Keywords:** magnetic-field-induced strain, MnCu, martensitic transformation

**PACC:** 8185, 7550E, 8130K

\* Project supported by the Foundation for Key Program of Ministry of Education, China (Grant No. 209067), and the Scientific Research Foundation of Jiangxi Provincial Educational Department, China (Grant No. GJJ08004).

<sup>†</sup> E-mail: wenyi.peng@163.com