

Ni₄₆Mn₃₅Ga₁₉ 单晶中磁转变和马氏体相变的物理表征及形状记忆效应*

武亮¹, 张健¹, 吴振兴¹, 马勇¹, 孔春阳¹, 崔玉亭^{1,2}

(1. 重庆师范大学物理学与信息技术学院, 重庆 400047; 2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要 NiMnGa 是最早发现的铁磁形状记忆合金, 是一种新型的形状记忆材料。自发现以来, 许多学者对其进行了深入的研究, 但对磁转变和马氏体转变共同发生的转变特性却缺乏系统的表征。本文采用多种测量手段, 如相变潜热、电阻、交流磁化率和应变测量, 对提拉法生长的 Ni₄₆Mn₃₅Ga₁₉ 单晶的磁转变和马氏体相变同时发生的转变行为进行了系统表征。根据合金形状记忆的特点和马氏体择优取向的机理, 对实验结果进行了分析和讨论。应变测量结果表明, 伴随该转变行为, 材料展现出应变量达 -0.89% 的自发双向形状记忆效应和应变量高达 -1.90% 的磁控形状记忆效应。

关键词 马氏体相变; 磁转变; 形状记忆效应; NiMnGa

中图分类号 TG139+.6

文献标识码 A

文章编号 1672-6693(2009)04-0094-04

NiMnGa 是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, 由于该材料除具有磁场控制的双向形状记忆效应, 还具有非常大的磁感生应变, 兼驱动和传感功能于一体, 是具有广阔应用前景的新型智能材料, 因此受到人们的广泛关注^[1-5]。正配分 Ni₂MnGa 室温母相为 L2₁ 立方结构, 材料的居里温度在 376 K 附近, 降低温度, 在 202 K 发生马氏体相变, 形成四方结构马氏体, 随后升高温度, 马氏体相又可以通过逆相变转变成母相, 两个相变的热滞后大约 10 K^[6]。对一些非正配分 NiMnGa 合金中, 除可发生马氏体相变外, 材料还可发生预相变或中间马氏体相变^[7-9]。此外, 通过适当调节成分, 可使材料的马氏体相变和磁转变同时发生, 而且其同时发生的温度可调到室温或室温以上。伴随这种同时发生的磁转变和马氏体相变, 材料通常展现出较大的磁熵变^[10-11]。由于 NiMnGa 合金不含稀土, 价格相对低廉, 有望成为新的磁制冷工质, 因此也成为人们近年来研究的热点之一。尽管人们对 NiMnGa 单晶的物理性质进行了较多的研究, 但对磁转变和马氏体相变共同发生的转变特征缺乏系统的表征, 也难以见到对具有这类相变特征的材料自发和磁控的形状记忆效应的研究报道。本文在用提拉法制备出 Ni₄₆Mn₃₅Ga₁₉ 单晶的基础上, 通过多种测量手段对该材料展示的磁转变和马氏体相变共同发生的

物性进行了系统表征, 并在该材料中获得了较大的自发相变应变和磁增强的相变应变量。

1 实验

原料的单质金属 Ni, Mn, Ga 的纯度均为 99.99%。组分为 Ni₄₆Mn₃₅Ga₁₉ 的单晶采用磁悬浮冷坩埚提拉法生长设备在高纯氩气中沿晶体母相的 [001] 方向生长, 生长速率为 20 mm/h, 籽晶杆转速为 30 rpm。将生长后的单晶用电弧线切割方法切成长轴方向为 [001] 取向, 侧面为 (100) 面的 4 × 4 × 2 mm³ 薄片用于应变测量, 单晶的取向由 X 射线背反射 Laue 法确定。在单晶的相同部位切下 0.5 × 0.5 × 10 mm³ 的长条用于交流磁化率和电阻测量, 交流磁化率测量的磁场为 5 Oe, 频率为 117 Hz。热流测量采用差分量热扫描仪 (DSC)。为消除单晶内的杂散内应力, 对待测样品采用两步退火工艺处理: 首先样品在 800 °C 下真空退火 1 d, 然后再把样品快速冷却到 500 °C, 在该温度下退火 4 d。应变测量采用标准形变电阻方法, 测量方向沿样品的 [001] 方向。测量过程中升降温速率皆为 1.2 K/min。

2 结果与讨论

对于通常的 NiMnGa 单晶而言^[2, 12-13], 在降温

* 收稿日期 2009-04-10 修回日期 2009-05-22

资助项目: 第四十批中国博士后科学基金(No. 20060400197), 教育部科学技术研究重点项目(No. 207096), 重庆市科委自然科学基金计划项目(No. CSTC 2007BB4232)

作者简介: 武亮, 女, 硕士研究生, 研究方向为磁性功能材料; 通讯作者: 崔玉亭, E-mail: zytcty111@163.com

过程中,先发生由立方顺磁相到立方铁磁奥氏体的转变(即磁转变)对应的交流磁化率曲线有一个非常明显的向上跳跃性变化,交流磁化率的相对值增大。继续降温(一般持续一定的温度间隔)材料发生从立方铁磁奥氏体到四方铁磁马氏体的马氏体相变。由于马氏体具有较强的磁晶各向异性,在这种马氏体相变过程中,交流磁化率曲线会发生一个非常明显的向下突变。在升温过程中,先发生马氏体相变,达到居里温度,再发生磁转变,交流磁化率的突变方向与降温时刚好相反。由于马氏体相变是一级结构相变,降、升温相变有明显的热滞后,但顺磁-铁磁和铁磁-顺磁的磁转变属于二级相变,无热滞后。

图1~3分别给出了 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 单晶样品的交流磁化率随温度、电阻、热流的变化关系。从图1交流磁化率曲线可以看出,在降温到356 K,曲线有一个明显的向上突变,紧接着曲线发生向下的突变,两个突变形成一个类似“ λ ”形的尖峰。在升温过程中,交流磁化率曲线也形成一个类似“ λ ”形的尖峰。尽管升温过程中“ λ ”形尖峰的高度低于降温过程中的高度,但降、升温过程中“ λ ”形尖峰对应的温度均为356 K,且无热滞后。根据 NiMnGa 合金磁转变的特点可以判断,在356 K时发生了顺磁-铁磁的转变,即356 K为材料的居里点。

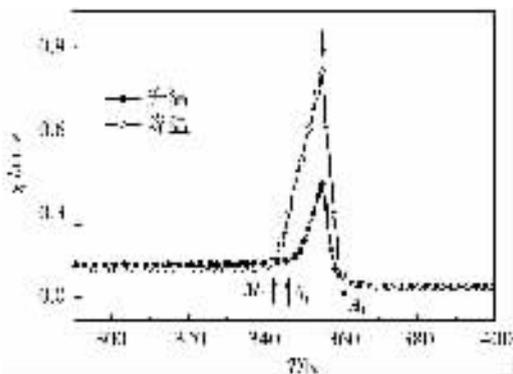


图1 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 单晶样品的交流磁化率随温度的变化关系

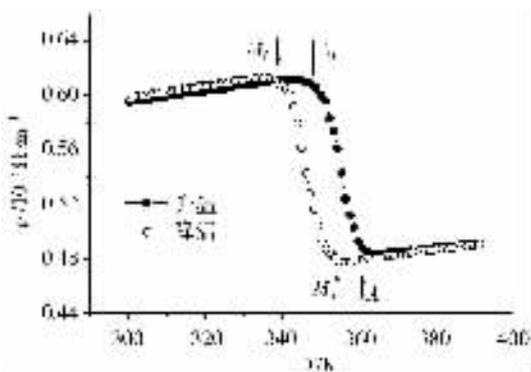


图2 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 单晶样品电阻随温度的变化关系

NiMnGa 是铁磁性的金属间化合物,电阻具有通常的金属特征。在材料发生顺磁-铁磁的转变时,电阻曲线的斜率发生变化。而在发生正、逆马氏体相变时,电阻曲线将发生明显的跳跃性变化,且有热滞后^[14]。图2中 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 单晶样品的电阻曲线明显展现出马氏体相变的特点,即降温到356 K,曲线有明显的突变。众所周知,DSC曲线和电阻曲线一样皆可反映材料结构的变化。从图3可看出,也是降温到356 K时,DSC曲线开始发生明显的变化并伴有明显的相变潜热。两条曲线(电阻曲线和DSC曲线)很好地表征了一个一级相变行为。结合图1交流磁化率曲线,可以判断,降温过程中,356 K即是材料的居里温度,又是马氏体相变的开始温度,说明降温过程中 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 合金的磁转变和马氏体相变是同时发生的。这样,交流磁化率曲线形成“ λ ”形尖峰的原因也可得到合理地解释,即降温过程中,在356 K处发生磁转变,交流磁化率增大,曲线发生向上的突变,继续降温发生马氏体相变,由于马氏体相变生成的马氏体具有较强的磁晶各向异性,交流磁化率减小,曲线发生向下的突变。因此,图1交流磁化率曲线在356 K处形成“ λ ”形尖峰。

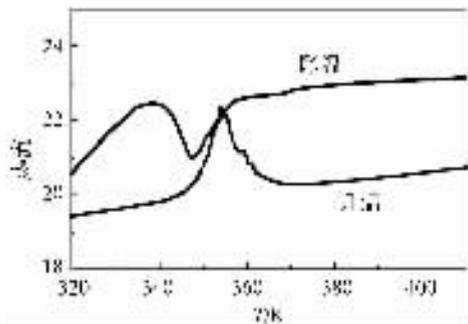


图3 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 单晶样品热流随温度的变化关系

从图2和图3的升温曲线可以看出,在约为347 K处,DSC曲线和电阻曲线开始发生异常的突变,表征逆马氏体相变的开始,即347 K为逆马氏体相变的开始温度。二者表征的逆马氏体相变的结束温度皆约为362 K,高图1交流磁化率确定的磁转变的温度(356 K)约6 K。说明在发生逆马氏体相变的过程中,就开始发生了磁转变。因为在铁磁马氏体向铁磁奥氏体转变时,交流磁化率增大,没等到铁磁马氏体完全转变成铁磁奥氏体(交流磁化率曲线增大到最大时),材料又发生了铁磁向顺磁的转变。而铁磁向顺磁转变时,交流磁化率变小,这也就是升温过程中也是在356 K处形成“ λ ”形尖峰,且其高度低于降温过程的原因所在。

综上所述, $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 单晶发生的是磁转变和

马氏体相变共存的转变,即 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 单晶的磁转变(顺磁-铁磁转变)发生在马氏体相变(铁磁奥氏体-铁磁马氏体)过程中。其转变行为可解释为:降温过程中,由于降温转变的开始温度和升温转变结果相同,磁转变和马氏体相变同时发生;升温过程中,在磁转变发生前,部分铁磁马氏体已经转变成铁磁奥氏体,随后在磁转变发生时,混合的铁磁马氏体和铁磁奥氏体一起转变为顺磁奥氏体。

图4是单晶在零场(曲线(a))和沿[001]方向施加1274 kA/m 磁场(曲线(b))下的相变应变随温度变化的曲线,其中应变测量沿着单晶的[001]方向。插图给出了样品、应变测量和外加磁场的取向关系。从图4曲线(a)可以看出,在零场下,当温度降低到约为355 K时,应变曲线有一个突然的向下跃变,样品沿[001]方向收缩;升温过程中,在温度约为350 K,应变曲线有一个突然的向上跃变,样品沿[001]方向伸长。为清楚起见,由应变测量及前3种物性测量所表征的马氏体相变开始温度 M_s 和结束温度 M_f ,以及马氏体逆相变的开始温度 A_s 和结束温度 A_f 等4个热力学特征温度分别列在表1。可以看出,前3种测量获得的相变温度基本是一致的,而应变测量获得的马氏体相变温度,特别是正逆马氏体相变的开始温度略低。

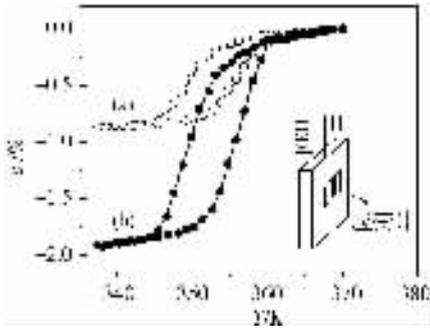


图4 单晶在零场下的相变应变随温度变化曲线

表1 差热分析(DSC)、电阻、交流磁化率以及应变表征的正、逆马氏体相变温度 K

	M_s	M_f	A_s	A_f
DSC 曲线	356	342	347	363
$\rho-T$ 曲线	356	342	347	362
$\chi-T$ 曲线	356	342	348	362
$\epsilon-T$ 曲线	355	344	350	361

依据前人的研究结果^[14], NiMnGa 合金的马氏体相变过程分为两步:第一步,晶格产生均匀切变;第二步产生不均匀切变,而且形成马氏体晶格的是第二步。两步晶格变化都可以产生相变潜热与物性变化,所以前3种物性测量获得了几乎相同的特征

温度。在第二步不均匀切变过程中,马氏体变体的自协作已经开始,表现为变体之间孪晶界的移动,变体开始长大。如果部分马氏体变体形成择优取向,样品的形状会有一个很大的变化,即产生较大的宏观应变,正如图4自发应变曲线(a)所示。但第一步晶格的均匀切变并不产生宏观形变,因此应变曲线反映的相变应变的突变低于电阻等的变化。

从图4曲线(a)可以看出,降温过程中,马氏体相变引起的材料沿[001]方向的收缩应变量为-0.89%。在随后的升温过程中,材料沿该方向膨胀,在逆相变完成后,样品形状完全恢复,展现出完全自发的双向形状记忆效应。在 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 单晶中,产生如此大自发形状记忆应变量的原因在于:采用两步退火的方法,有效地消除了杂散内应力,但没有完全消除掉单晶生长过程中因定向凝固产生的取向内应力,正是由于该取向内应力的存在,导致相变过程中马氏体变体沿着单晶的生长方向择优取向^[5,15-16],从而产生较大的自发相变应变。由图4曲线(b)可看出,当沿[001]方向施加1274 kA/m 磁场时,其相变应变量为-1.90%,是没有磁场时的两倍,磁增强相变应变是由于马氏体变体具有较强的单轴磁晶各向异性,外加磁场与磁各向异性的马氏体变体之间相互作用,使得相变过程中马氏体变体沿磁场方向进行择优取向所致^[9,15]。由此可见, $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 单晶的磁转变和马氏体相变不但同时发生(预示有较大的磁熵变),且转变温度在室温以上,而且还展现出较大形变量的自发和磁控的双向形状记忆效应,预期该材料有较好的应用前景。

3 结语

对提拉法生长的 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 单晶进行了交流磁化率、电阻、应变、差热分析测量,由测量结果对其相转变特征进行了系统的分析和研究,结果表明该材料的磁转变(顺磁-铁磁的转变)和马氏体相变(铁磁奥氏体-铁磁马氏体的转变)是同时发生的。测量数据的对比分析进一步验证了前人的观点,即 NiMnGa 合金的马氏体相变是由两步完成的,第一步晶格产生均匀切变,第二步产生不均匀切变,而且形成马氏体晶格的是第二步。应变测量发现 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$ 单晶自发的相变应变量为-0.89%,磁增强的相变应变量为-1.90%,表明磁转变和马氏体相变同时发生的 NiMnGa 合金,仍具有较大应变量的自发和磁控双向形状记忆效应。

参考文献:

- [1] Ullakko K ,Huang J K ,Kantner C ,et al. Large magnetic-field-induced strains in NiMnGa single crystals[J]. Appl Phys Lett ,1996 69 :1966-1968.
- [2] Sozinov A ,Likhachev A A ,Lanska N ,et al. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase[J]. Appl Phys Lett 2002 80(10) :1746-1748.
- [3] 郭世海,张羊换,王新林. 磁性形状记忆合金的研究现状及发展[J]. 稀有金属 2005 29(3) :339-349.
- [4] 游素琴,武亮,孔春阳,等. $Ni_{51}Mn_{25.5}Ga_{23.5}$ 单晶大的自发相变应变和磁感生应变[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版) 2008 25(2) :57-61.
- [5] Wang W H ,Wu G H ,Chen J L ,et al. Effect of internal stress and bias field on the transformation strain of the heusler alloy $Ni_{52}Mn_{24.4}Ga_{23.6}$ single crystals[J]. J Phys Condens Matter 2000 12 :6287-6293
- [6] Murray S J ,Marioni M ,Allen S M ,et al. 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga[J]. Appl Phys Lett 2000 77(6) :886-888.
- [7] Straka L ,Heczko O ,Lanska N. Magnetic properties of various martensitic phases in Ni-Mn-Ga alloy[J]. IEEE Trans Magn 2002 38(5) :2835-2837.
- [8] 崔玉亭,陈京兰,刘国栋,等. $Ni_{50.5}Mn_{24.5}Ga_{25}$ 单晶的预马氏体相变特性[J]. 物理学报 2005 54(1) :263-268.
- [9] Wang W H ,Wu G H ,Chen J L ,et al. Intermartensitic transformation and magnetic-field-induced strain in $Ni_{52}Mn_{24.5}Ga_{23.5}$ single crystal[J]. Appl Phys Lett 2001 79 :1148-1150.
- [10] Jiang C B ,Feng G ,Xu H B. Co-occurrence of magnetic and structural transitions in the Heusler alloy $Ni_{53}Mn_{25}Ga_{22}$ [J]. Appl Phys Lett 2002 80(9) :1619-1622.
- [11] Long Y ,Zhang Z Y ,Wen D ,et al. Phase transition processes and magnetocaloric effects in the Heusler alloys NiMn-Ga with concurrence of magnetic and structural phase transition[J]. J Appl Phys 2005 98 :046102-1-3.
- [12] Webster P J ,Ziebeck K R A ,Town S L ,et al. Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa [J]. Philos Mag B 1984 49 :295-310.
- [13] Khovailo V V ,Takagi T ,Tani J ,et al. Magnetic properties of $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ Heusler alloys with a coupled magnetostuctural transition[J]. Phys Rev B 2002 65 092410-1-4.
- [14] 高淑侠,王文洪,柳祝红,等. 铁磁形状记忆合金 $Ni_{52.2}Mn_{23.8}Ga_{24}$ 的马氏体相变及其物理表征[J]. 物理学报, 2002 51(2) :332-335.
- [15] 崔玉亭,胡海宁,刘国栋,等. 单晶 $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$ 中马氏体变体择优取向的物理表征[J]. 物理学报, 2004 53(5) :1450-1455.
- [16] 邓丽芬,李岩,蒋成保,等. 铁磁形状记忆合金 Ni-Mn-Ga 单晶的马氏体孪晶再取向应力应变行为[J]. 金属学报 2004 40(12) :1290-1294.

Characterization of Magnetic Transition and Martensitic Transformation and Shape Memory Effect in $Ni_{46}Mn_{35}Ga_{19}$ Single Crystal

WU Liang¹, ZHANG Jian¹, WU Zhen-xing¹, MA Yong¹, KONG Chun-yang¹, CUI Yu-ting^{1 2}

(1. College of Physics and Information Technology, Chongqing Normal University, Chongqing 400047;

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract : As a new class of shape memory materials, the NiMnGa alloy is one of the earliest discovered magnetic shape memory alloy. Many scholars have investigated its characterizations and applications carried it out in-depth since its discovery, but actually in lack of systematic attribution to the co-occurrence of magnetic and martensitic transformations. In this paper the co-occurrence of magnetic and martensitic transformations in $Ni_{46}Mn_{35}Ga_{19}$ single crystal grown by the Czochralski method are characterized by various ways, such as heat flow, resistance, alternating-current magnetic susceptibility, and strain measurements. In addition, the experimental results are analyzed and discussed according to the characteristics of shape memory and the mechanism of preferential orientation of the martensitic variants. Accompanying with this transformation behavior, a large spontaneous transition strain of -0.89% in zero field and a large magnetic-field-enhanced strain of -1.90% are observed. This value of -1.90% are approximately two times larger than that detected in zero field cooling.

Key words : martensitic transformation; magnetic transition; shape memory effect; NiMnGa