

粘结 NiMnGaSi 合金的结构、相变和 大磁致应变研究*

蔡培阳 冯尚申 薛双喜 周英 陈卫平

(台州学院物理与电子工程学院 台州 318000)

摘要 采用还原扩散方法制备了 NiMnGaSi 合金粉末, 并粘结成磁体. 磁测量表明粘结磁体的马氏体相变开始温度 M_s 为 308 K, 居里温度 T_C 为 358 K. 磁致应变测量发现粘结 NiMnGaSi 磁体在 300 K、0.7 T 的磁场下具有 0.56% 大磁致应变.

关键词 金属材料, 还原扩散法, 粘结, 马氏体相变, 磁致应变, NiMnGa 合金

分类号 TG139

文章编号 1005-3093(2009)03-0327-05

An investigation of structure transformation and giant magnetic-field-induced strain in bonded NiMnGaSi alloy

CAI Peiyang FENG Shangshen** XUE Shuangxi ZHOU Ying CHEN Weiping
(Faculty of Physics and Electronic Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000)

* Supported by the Key Project of Science and Technology Department of Zhejiang Province No.2006C21085.

Manuscript received September 23, 2008; in revised form February 19, 2009.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0576)85137158, E-mail:fss@tzc.edu.cn

ABSTRACT NiMnGaSi alloy powder was prepared by diffusion-reduction method and then bonded and shaped a cuboid. The magnetic properties of the sample show that a martensitic transformation starts at 308 K and the Curie temperature is 358 K. The NiMnGaSi alloy shows a 0.56% giant strain at room temperature under a magnetic field of 0.7 T.

KEY WORDS metallic materials, diffusion-reduction method, bonded, martensitic transformation, magnetic field induced strain, NiMnGa alloys

NiMnGa 系铁磁性形状记忆合金是近几年来发现的一种新型智能材料, 具有强铁磁性、大磁致应变以及温控和磁控形状记忆效应等特性, 有望成为新一代驱动与传感材料, 应用前景十分广阔^[1-4]. 利用磁场改变马氏体变体的取向, 产生大的磁致应变, Murray 等^[5]于 2000 年得到 6% 的应变, Sozinov 等^[6]于 2002 年得到 9.5% 的应变. 但这些大的磁致应变一般都发生在 NiMnGa 单晶中. 由于单晶制备工艺复杂、制备成本高、材料脆性大、生产效率低, 很难大规模推广应用, 人们不断寻求性能较好的多晶 NiMnGa 材料的制备方法和制备工艺. 普通铸态 NiMnGa 合金的磁致应变太小无法应用, 实践中发现

通过定向凝固、快淬、非化学计量和掺杂等方法, 可有效提高多晶 NiMnGa 合金的磁致应变性能和机械性能, 并改变相变温度^[7-11]. 但多晶 NiMnGa 合金在应用过程中仍存在韧性不够、难以适应不同尺寸和形状工件的要求, 同时存在高频电磁场作用下易发热等不利因素, 所以根据不同的应用要求探索不同制备方法仍然是非常有意义的课题.

粉末粘结法在提高合金韧性同时, 还可减少高频涡流损耗, 易加工成各种复杂形状, 有利于大规模工业化生产. 但传统的 NiMnGa 粉末粘结方法是将铸锭研磨成一定粒度的粉末, 再加适量的粘结剂模压定型而成. 由于铸锭研磨的外应力会影响 NiMnGa 材料的性能, 虽经退火等工艺可减少外应力的影响, 但各项磁性能指标往往会下降^[12,13]. 本文采用还原扩散方法直接制备 NiMnGaSi 合金粉末, 再用粘结压模定型方法来制备多晶 NiMnGaSi 合金, 在 300 K、

* 浙江省科技厅 2006C21085 重点资助项目.

2008 年 9 月 23 日收到初稿; 2009 年 2 月 19 日收到修改稿.

本文联系人: 冯尚申, 教授

0.7 T 磁场下得到具有 0.56% 大磁致应变 NiMnGaSi 粘结磁体.

1 实验方法

把高纯度 (纯度 >99%) 的 Ni、Ga 氧化物、Mn 粉和纯度为 70% 的 SiO₂ 乳胶液, 按设计组分进行配比并混合均匀, SiO₂ 为纳米级, 一方面能使整个化学反应过程均匀充分, 另一方面掺少量的 Si 能改变晶界能, 以期改善材料的性能. 用 Ca 作还原剂在真空、氩气保护下进行还原扩散反应. 反应完毕, 将反应物经去离子水溶液浸渍、清洗、分离, 分离的合金粉末经真空干燥后, 加合适的粘结剂粘结, 压模成 15 mm×15 mm×35 mm 的长方体, 并在一定温度下定型. 通过选择与控制还原、扩散的温度、时间与气氛, 以及粘结剂和粘结压力能得到高质量的 NiMn-GaSi 合金粉末及粘结磁体.

用 D/max-2550pc X 射线衍射仪 (XRD) 测定样品的相结构, 用 HITACHI S-570 带能谱分析 (EDS) 的扫描电镜 (SEM) 观察样品的形貌及分析样品成分, 用 PPMS-9 物理特性测量系统测量合金粉末交流磁化率和温度的关系, 用 HH-15 振动样品磁场计 (VSM) 测量合金粉末直流磁化强度与温度的关系, 用磁致伸缩测量仪测量粘结磁体的磁致应变大小.

2 结果与讨论

2.1 NiMnGaSi 粉末样品的结构、成分与形貌

图 1 是 NiMnGaSi 合金粉末在室温时的 X 射线衍射图, 可以看出, 衍射峰都是 Ni₂MnGa 合金的典型衍射峰, 说明还原扩散方法能得到较理想的 NiMnGa 合金. 其中 (220) 衍射峰与 (202) 衍射峰、(422) 衍射峰与 (224) 衍射峰都发生了明显的分裂, 可见样品在室温时为马氏体和奥氏体的混合相.

图 2 为样品某一微区内的电子能谱图, 根据电子能谱图计算出样品精确的质量分数和原子数分数

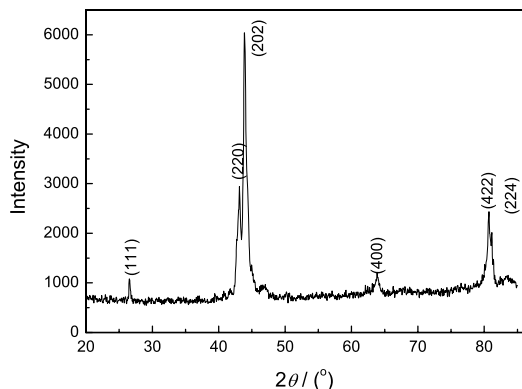


图 1 NiMnGaSi 合金粉末样品在室温的 X 射线衍射图
Fig.1 X-ray diffraction pattern of NiMnGaSi alloy at room temperature

(表 1). 从表 1 可以看出样品在此微区的实际组份为 Ni_{43.03}Mn_{32.07}Ga_{18.48}Si_{6.43}, 与样品的设计组份有一定的偏差: Ga、Ni 含量减少, Si、Mn 含量增加. 这种成份上的偏差, 与样品的制备方法有关, 制备时采用 Mn 粉作结晶母核, 无需 Ca 去还原, 而 Ca 还原 Ni、Ga 氧化物时不可能很充分; 而且 SiO₂ 颗粒为纳米量级, 反应活性较强, 容易被 Ca 还原, 这就造成实际样品 Si、Mn 含量增加, Ga、Ni 含量减少, 此组份只代表某一微区的情况, 不能完全等同样品的整体平均组份. 相对 Ni₂MnGa 合金而言, 本样品的 Mn 含量较高而 Ni 和 Ga 含量偏低, 且 Mn 含量超过 30%, 表明富 Mn 样品有较高的马氏体相变温度和居里温度 [14,15]. 同时样品中的 Si 比例也较高, NiMnGa 合金添加 Si 后其晶界减少, 这将削弱马氏体变体转向的束缚, 导致较低磁场即能驱动大量马氏体变体之间孪晶界的移动, 这也表明样品有较大的磁致应变.

图 3 是在室温加 25kV 高压条件下样品的 SEM 照片. 可以看出, 该合金粉末颗粒粗细不是很均匀, 大的约 60 μm, 小的不足 15 μm, 平均尺寸 30 μm 左右, 并且形状也不规则、界面不光滑 (表面有许多小孔洞), 这些都是还原反应后存在氧化钙并经过清洗后的结果. 粉末颗粒粗细不均匀, 有利于粉末在较小压力下的致密堆积, 提高粘结合金体的磁致应变值 [12,13,16]. 因为颗粒的间隙使得产生于一个颗粒的应变不能有效地传递到另外的颗粒, 导致磁致应变性能降低, 这是粉末粘结磁体磁致应变远少于单晶或多晶熔铸合金的主要原因. 合金颗粒表面不光滑更有

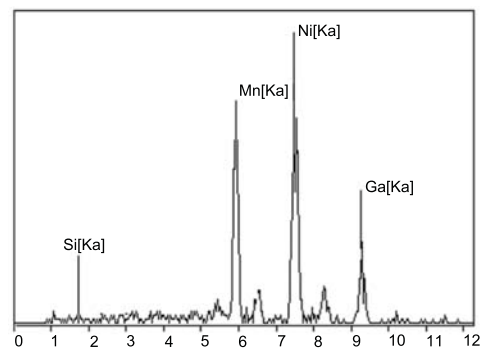


图 2 NiMnGaSi 合金某一微区能谱分析图
Fig.2 EDS spectrum for the NiMnGaSi alloy

表 1 样品某一微区内的精确质量分数和原子数分数
Table 1 Composition of the NiMnGaSi alloy (%)

Element	Mass percent	Atomic percent
Si	3.14	6.43
Mn	30.61	32.07
Ni	43.88	43.03
Ga	22.38	18.48

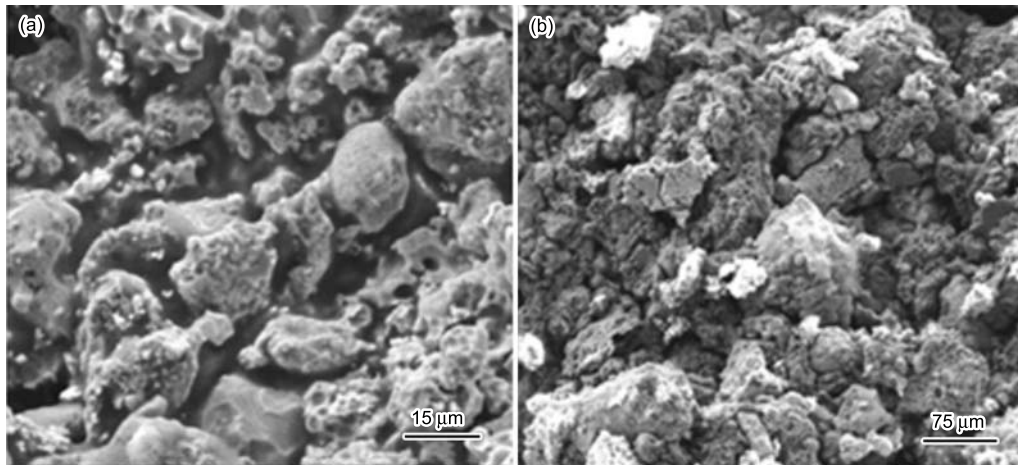


图 3 NiMnGaSi 合金粉末的显微形态

Fig.3 SEM images of NiMnGaSi alloy powder

利于粘结剂的存在, 这些粘结剂也为粘结强度高、韧性好的磁致应变材料提供可能. 另外, 由于这些粘结剂是绝缘的, 大大减少了高频涡流损耗, 从而提高材料的使用频率和使用寿命. 可见合金粉末颗粒的大小、形状, 粘结剂的选择与粘结工艺将是影响粘结磁体磁致应变性能与机械性能的关键.

2.2 NiMnGaSi 粉末样品的马氏体相变温度与居里温度

图 4 给出了 NiMnGaSi 合金粉末的交流磁化率 χ 随温度的降温曲线, 测量时所用磁场振幅 6.4 A/m, 频率 $f=1111$ Hz. 由图 4 可以看出曲线成二段式特点, AB 段曲线交流磁化率与温度满足线性关系, 曲线的斜率基本不变, 而在 B 点曲线发生跃变, 斜率突然变大; BC 段交流磁化率与温度不满足线性关系, 说明样品发生了马氏体相变, 这与文献 [4,6,8] 报道的马氏体相变特征类似. 由图可知 NiMnGaSi 粉末合金马氏体相变开始温度 M_s 大于 300 K, 终止温度 M_f 为 255 K. 由于条件的限制, 没有测量到温度高于 300 K 时交流磁化率随温度的变化关系, 无法准确从交流磁化率的信息确定样品马氏体相变的开始温度 M_s 和居里温度. 为此, 采用振动样品磁场计 (VSM) 测量了样品直流磁化强度 M 随温度 T 的变化关系, 测量时所加磁场为 8×10^3 A/m, 振动频率 77 Hz, 升温 and 降温过程的 $M-T$ 曲线如图 5 所示, 可明显看出样品马氏体相变的开始温度 M_s 为 308 K, 逆马氏体相变的开始温度 A_s 为 292 K, 终止温度 A_f 为 325 K, 样品的居里温度为 358 K, 以上数据和相关文献的报道 [4,6,8] 基本吻合.

2.3 NiMnGaSi 粉末粘结磁体样品磁致应变与磁场的关系

图 6 是室温时 NiMnGaSi 粉末粘结磁体的磁致

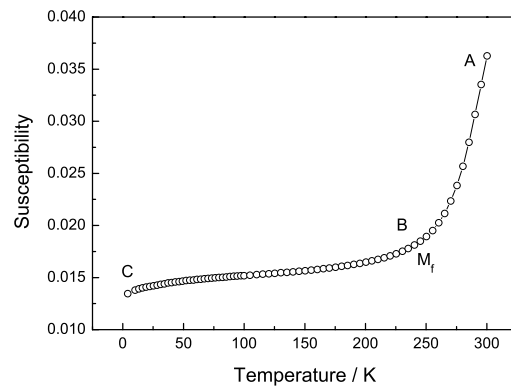


图 4 NiMnGaSi 合金交流磁化率 χ 随温度 T 的变化曲线

Fig.4 Temperature dependence of low-field ac magnetic susceptibility measured during cooling

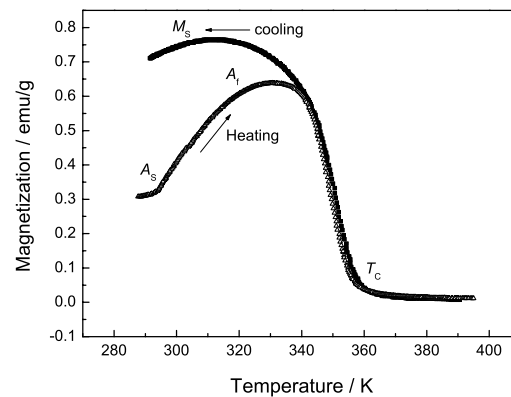


图 5 NiMnGaSi 直流磁化强度 M 随温度 T 的降温 and 升温曲线

Fig.5 Temperature dependence of magnetization measured during cooling and heating

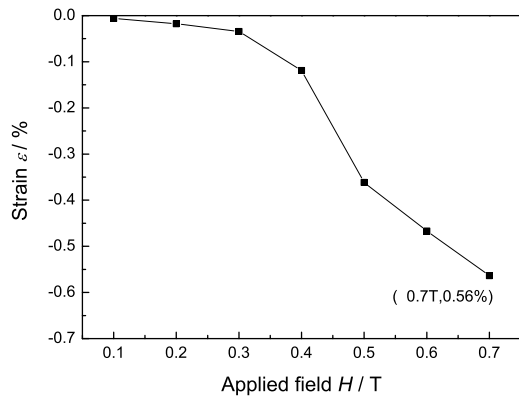


图6 NiMnGaSi 粉末粘结合金样品在 300 K 时磁致应变与磁场强度的关系

Fig.6 Variation of the strain with the applied magnetic field of the bonded NiMnGaSi alloy measured at 300 K

应变与磁场的关系。从图可知 NiMnGaSi 样品在 300 K、0.7 T 磁场下的磁致应变为 0.56%，0.5 T 磁场下的磁致应变也有 0.36%。可见随着磁场的增加，开始磁致应变增加比较缓慢，当磁场增加到 0.3 T 后磁致应变开始迅速增加，到 0.7 T 后又有缓慢增加的趋势，这一过程基本上可以用磁性记忆材料的磁驱动记忆机制来解释，即磁场诱发孪晶的再取向，其机理类似于一般形状记忆合金中的应力诱发孪晶变体的再取向。NiMnGaSi 粘结合体的磁致应变值虽不及单晶 NiMnGa 样品，但比已报道的 NiMnGa 多晶的磁致应变值要高^[7-11]，且远远大于目前粉末粘结合体的磁致应变报道^[12,13,16]。由于条件限制，磁场没有继续加大，但从图 6 的变化趋势来看，对样品继续加磁场，其磁致应变会继续增大，但增大的幅度会减小，最终将趋于饱和。

本粘结合体有如此大的磁致应变主要原因可能在于：(1) NiMnGaSi 的组份变化、还原扩散反应温度和时间的控制，使得样品的马氏体相变温度提高、晶界减少^[5,6]。这样一方面在室温时 NiMnGaSi 合金已有部分转变为马氏体相，加磁场后在外磁场诱导下使绝大部分马氏体变体发生择优取向，促使孪晶界发生移动，因而产生大的磁感生应变^[6]。另一方面，NiMnGa 合金添加 Si 后晶界会减少，而减少晶界将减弱对马氏体变体转向的束缚，使外磁场能较容易驱动大量马氏体变体之间孪晶界的移动，促使合金的磁致应变进一步增大。(2) 特殊的粉末制备工艺使 NiMnGaSi 合金粉末颗粒较细小，颗粒粗细不均匀、形状不规则、界面不光滑，再加上合适的粘结剂与粘结工艺，使得粘结合体能最大限度地保持原合金大磁致应变的性能^[12,13,16]。

3 结 论

1. 通过选择合适的还原扩散温度、时间和气氛能够制备具有马氏体相的 NiMnGa 合金粉末。

2. 用特殊的粘结剂和粘结工艺使粘结合体在 300 K、0.7 T 的磁场下具有 0.56% 的大磁致应变。

3. 还原扩散过程使 Mn 含量增加而 Ni 和 Ga 减少，从而提高了 NiMnGa 合金的马氏体相变温度，使样品的马氏体相变开始温度在室温以上。Si 的介入有利于低磁场驱动大量马氏体变体之间孪晶界的移动，使磁致应变进一步增大。

参 考 文 献

- 1 K.Ullakko, J.K.Huang, C.Kantner, R.C.O'Handley, V.V.Kokorin, Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(13), 1966(1996)
- 2 CUI Yuting, WANG Wanlu, LIAO Kejun, Temperature dependence of the magnetic-field-induced-induced strain in Ni_{50.5}Mn_{26.5}Ga₂₃ single crystal, *Chinese Journal of Materials research*, **18**(2), 123(2004)
(崔玉亭, 王万录, 廖克俊, Ni_{50.5}Mn_{26.5}Ga₂₃ 单晶磁感生应变的温度依赖性, *材料研究学报*, **18**(2), 123(2004))
- 3 O.Soderberg, Y.Ge, A.Sozinov, S-P Hannula, V.K.Lindroos, Recent breakthrough development of the magnetic shape memory effect in Ni-Mn-Ga alloys, *Smart Mater. Struct.*, **14**, 223(2005)
- 4 Huibin Xu, Jingmin Wang, Chengbao Jiang, Yan Li, Ni-Mn-Ga shape memory alloys development in China, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **9**, 319(2005)
- 5 S.J.Murray, M.Marioni, S.M.Allen, R.C.Handley, T.A.Lograsso, 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga, *Appl. Phys. Lett.*, **77**(6), 886(2000)
- 6 A.Sozinow, A.A.Likhachev, N.Lanska, K.Ullakko, Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layer martensitic phase, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(10), 1746(2002)
- 7 GUO Shihai, ZHANG Yangchuan, ZHAO Zengqi, LI Jianliang, WANG Xinlin, Effect of directional solidification on magnetic-field-induced strain in Ni-Mn-Ga-RE (RE=Tb, Sm) alloy, *Aact Physica Sinica(in Chinese)*, **53**(05), 1599(2004)
(郭世海, 张羊换, 赵增祺, 李健靓, 王新林, 定向凝固生长对 Ni-Mn-Ga-RE (RE=Tb, Sm) 合金磁感生应变的影响, *物理学报*, **53**(05), 1599(2004))
- 8 K.Ullakko, Y.Ezer, A.Sozinov, G.Kimmel, P.Yakovenko, V.K.Lindroos, Magnetic-field-induced strains in polycrystalline Ni-Mn-Ga at room temperature, *Scripta Mater.*, **44**(3), 475(2001)

- 9 LI Jianliang, ZHAO Weiren, ZHANG Yanghuan, WANG Xinlin, ZHANG Jianfu, GUO Shihai, The effect of rapid quenching from melt on martensitic transition and strain characteristics of Ni-Mn-Ga alloy, *Acta Physica Sinica*(in Chinese), **52**(11), 2849(2003)
(李健靓, 赵韦人, 张羊换, 王新林, 张建福, 郭世海, 熔体快淬对 Ni-Mn-Ga 合金马氏体相变特征及应变的影响, *物理学报*, **52**(11), 2849(2003))
- 10 W.Manfred, C.Corneliu, J.Li, Phase transformations in ferromagnetic NiMnGa shape memory films, *Materials Transactions JIM*, **41**(8), 933(2000)
- 11 A.A.Cherechukin, V.V.Khovailo, R.V.Koposov, E.P.Krasnoperov, T.Takagi, J.Tani, Training of the Ni-Mn-Fe-Ga ferromagnetic shape-memory alloys due cycling in high magnetic field, *J. Magn. Mater.*, **258-259**, 523(2003)
- 12 ZHU Xiaoying, ZHANG Hong, BAI Shuxin, Study on bonded $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24.4}\text{Ga}_{23.6}$ magnets, *Journal of Materials Science & Engineering*, **23**(3), 439(2005)
(朱晓莹, 张虹, 白书欣, 粘结 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24.4}\text{Ga}_{23.6}$ 磁体研究, *材料科学与工程学报*, **23**(3), 439(2005))
- 13 N.Scheerbaum, D.Hinz, O.Gutfleisch, K.-H.Mueller, L.Schultz, Textured polymer bonded composites with NiMnGa magnetic shape memory particles, *Acta Materialia.*, **55**(8), 2707(2007)
- 14 A.A.Likhachev, K.Ullakko, Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in Ni-Mn-Ga shape memory alloy, *Phys. Lett. A*, **275**(1-2), 142(2000)
- 15 Chengbao Jiang, Yousaf Muhammad, Lifeng Deng, Wei Wu, Huibin Xu, Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys, *Acta Mater.*, **52**(9), 2779(2004)
- 16 Yuttanant Boonyongmaneerat, Markus Chmielus, David C. Dunand, Peter Müllner, Increasing magnetoplasticity in polycrystalline Ni-Mn-Ga by reducing internal constraints through porosity, *Physical Review Letters*, **99**, 247201(2007)