

哈斯勒合金 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 的相变应变与磁感生应变

李哲¹, 敬超¹, 乔燕飞¹, 张浩雷¹, 曹世勋¹, 张金仓¹, 孙亮²

(1. 上海大学 理学院, 上海 200444; 2. 南京大学 物理系 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 通过结构、磁性以及应变测量, 研究哈斯勒合金 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 在马氏体相变过程中的相变应变与磁感生应变。结果表明: 样品在马氏体相变过程中表现出一个接近 0.12% 的相变应变, 几乎是目前研究所报道的三元哈斯勒合金 Ni-Mn-Sn 相变应变的 3 倍; 此外, 在等温条件下, 通过外加磁场的诱导, 获得了该样品在反马氏体相变起始温度点 (284 K) 的一个大的磁感生应变, 这种行为可归结为马氏体与奥氏体相之间界面的磁弹耦合。

关键词: 哈斯勒合金; 马氏体相变; 相变应变; 磁感生应变

中图分类号: TG139.6

文献标志码: A

Phase transition strain and magnetic-field-induced strain in $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ Heusler alloy

LI Zhe¹, JING Chao¹, QIAO Yan-fei¹, ZHANG Hao-lei¹, CAO Shi-xun¹, ZHANG Jin-cang¹, SUN Liang²

(1. College of Sciences, Shanghai University, Shanghai, 200444, China;

2. National Key Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, 210093, China)

Abstract: Both the phase transition strain and magnetic-field-induced strain during martensitic transformation in $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ Heusler alloy were investigated by structure, magnetic, and strain measurements. The results show that a large spontaneous strain with the value of about 0.12% upon martensitic transformation is observed in this alloy, which is almost three times as that in ternary Ni-Mn-Sn alloys. In addition, a large field-induced strain is also obtained in this alloy at 284 K. Such behavior can be attributed to magnetoelastic coupling between boundary of martensitic and austenitic phase.

Key words: Heusler alloy; martensitic transition; transition strain; magnetic-field-induced strain

铁磁性哈斯勒合金不仅具有由热弹性马氏体相变应变而形成的温控形状记忆效应, 而且具有在马氏体状态下由磁场诱发应变所带来的磁控形状记忆效应, 是一种集“传感”与“驱动”的新型功能材料。其中, 三元哈斯勒合金 Ni-Mn-Ga 是最早被发现的铁磁性形状记忆合金。研究表明, 该种合金在马氏体状态下具有相当高的磁晶各向异性, 在外加磁场作用下, 塞曼能与马氏体变体的各向异性性能之间的竞争将引起孪晶界面的重新组合或者移动, 在宏观上表现出大的磁感生应变^[1-2]。随后, 人们又不断地探索出其它富 Mn 的

Ni-Mn 基三元哈斯勒合金, 如 Ni-Mn-Sn^[3-4]、Ni-Mn-Sb^[5-6]、Ni-Mn-In^[7-9]等。与 Ni-Mn-Ga 在母相与马氏体相均表现出明显的铁磁交换不同, 该类合金在马氏体状态显示出一种弱铁磁交换或类反铁磁交换, 使得其母相与马氏体相磁化强度之间的差异(ΔM)得到了提高, 即两相之间的塞曼能存在显著的差异。正因为如此, 我们往往能够在该类合金马氏体状态下获得磁场诱导反马氏体相变这一奇特物性。伴随这一性质, 研究者同样在该系列合金马氏体状态下获得了较大的磁感生应变, 并将它称之为变磁性形状记忆效

基金项目: 上海大学研究生创新基金资助项目 (SHUCX101065, SHUCX102011); 南京大学微结构物理国家重点实验室开放课题资助项目(M21006); 复旦大学表面物理国家重点实验室开放课题资助项目(FDS2008-B01)

收稿日期: 2009-08-25; 修订日期: 2010-03-12

通信作者: 敬超, 教授, 博士; 电话: 021-66132517; E-mail: cjing@staff.shu.edu.cn

应^[8,10]。目前,大量的研究表明^[11-14],在富 Mn 的 Ni-Mn 基三元哈斯勒合金中掺入适量的过渡族金属元素(如 Co、Cu、Fe 等),不但可以提高马氏体相变温度,而且能使磁场诱导的马氏体相变在一个相对较低的磁场下实现,因此有利于在近室温下对该类合金的磁感生应变这一物理性质进行应用。本文作者以此为目的,通过掺杂适量的 Cu 元素,制备名义配比的 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 多晶样品;对样品进行 X 射线结构表征和物性测量,在分析马氏体相变的基础上,研究了磁场对该合金的相变应变的影响及其在马氏体状态下所表现的磁感生应变行为。

1 实验

合金原料是纯度为 99.99% 的 Ni、Mn、Sn、Cu 单质金属。采用 WK2 型非自耗高真空电弧炉,在高纯氩气保护下制备名义组分为 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 的多晶样品,样品在熔炼过程中的质量损失小于 0.5%。为使成分均匀化以及原子高度有序排列,将熔炼后的多晶样品密封在真空石英管中进行 1 273 K 高温退火 24 h,然后在冰水中进行淬火处理。X 射线衍射分析采用日本理学公司 Dmax/RC 型 X 射线衍射仪。磁性测量利用美国 Quantum Design 公司的物性测量系统 (Physical properties measurement system) 的附件振动样品磁强计 (Vibrating sample magnetometer) 分别测量样品磁化强度与温度之间的关系曲线,以及样品的等温磁化曲线。测量中所用的磁场范围为 0~4 000 kA/m,升降温速率均为 1.5 K/min。应变测量采用标准的电阻应变技术。在应变测量过程中,所加磁场方向始终平行于测量方向。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 的 X 射线衍射分析

图 1 所示为 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在室温下的 XRD 谱。根据图 1 中所对应的衍射角 (2θ), 计算出晶面间距, 并根据衍射强度比 I/I_0 , 同时对比标准 Ni_2MnGa 合金衍射谱, 用尝试法对两者的衍射峰进行晶面指数的标定, 结果如图 1 所示。取衍射谱中 3 个明显的衍射峰 (220)、(400) 和 (422) 来计算合金的晶格常数, 得出 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品的晶格参数为 $a=0.5995\text{ nm}$, $\alpha=90^\circ$, 表明该样品在室温下的晶体结构几乎接近 $L2_1$ 型立方结构。然而, 图 1 中的 (220) 峰出现了一

些不明显的劈裂, 如图 1 中星号所示, 这可能是由于 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 合金样品的马氏体相变温度接近室温, 以至于室温下出现了很少一部分的马氏体相结构。

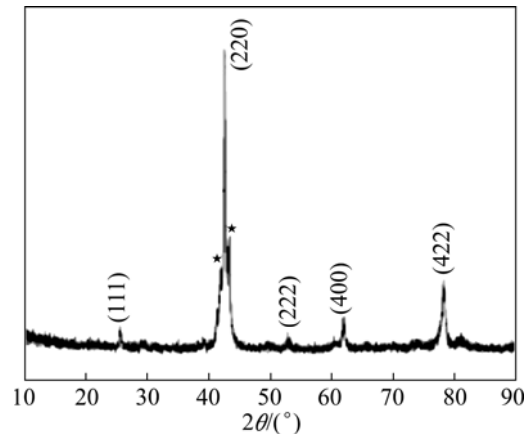


图 1 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在室温下的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ alloy at room temperature

2.2 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 的马氏体相变及其相变应变分析

为了研究样品的马氏体相变特征, 测量了样品的磁化强度随温度的变化曲线, 如图 2 所示。由图 2 可以看出: 随着温度的降低, $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品的磁化强度在奥氏体居里温度 $T_C^A = 320\text{ K}$ 处明显升高, 样品从顺磁态转变成铁磁态; 随着温度进一步下降, 在 $M_s = 278\text{ K}$ 处出现磁化强度的急剧降低, 表明样品

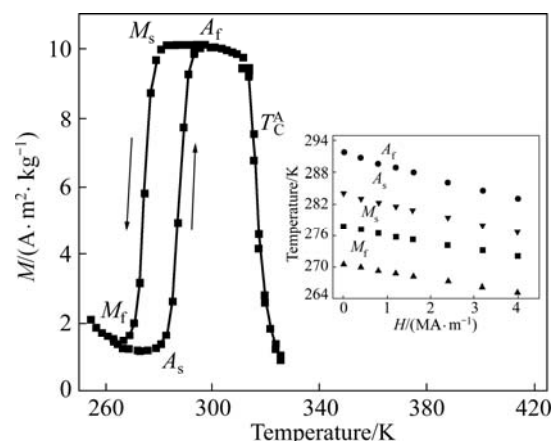


图 2 在 40 kA/m 磁场下 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品磁化强度 (M) 随温度 (T) 变化的关系曲线 (插图为相变过程中的特征温度随磁场之间的变化曲线)

Fig.2 Magnetization of $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ alloy at different temperatures under magnetic field of 40 kA/m (Inset: Field dependence of characteristic temperature)

开始发生马氏体相变, 当温度达到 $M_f=268\text{ K}$ 时, 磁化强度基本趋于稳定, 此时相变完成, M_s 和 M_f 分别代表马氏体相变的起始和完成温度; 在随后的升温过程中, 磁化强度在温度为 $A_s=284\text{ K}$ 处急剧升高以及 $A_f=293\text{ K}$ 处趋于稳定, 意味着反马氏体相变的开始与完成, 这里 A_s 和 A_f 分别代表反马氏体相变的起始和完成温度。此外, 图 2 中的插图给出了样品在马氏体相变过程中的特征温度随测量磁场之间的变化关系曲线, 可以看出随着测量磁场的增大, 样品在相变过程中的特征温度几乎为线性降低。

图 3 所示为 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在不同外加磁场作用下, 马氏体相变过程中的应变随温度之间的变化关系曲线。由图 3 可以看出, 在无外加磁场作用时, 随着温度降低, 样品在发生马氏体相变时, 在测量方向产生了 0.12% 的收缩, 其收缩量几乎是目前所报道的 Ni-Mn-Sn 三元哈斯勒合金的 3 倍^[10, 12]。而在随后的升温过程中, 发生反马氏体相变时, 样品以同样的应变膨胀, 恢复到原来的形状, 显示了受温度控制的双向形状记忆效应。由图 3 还可以看出, 在外加磁场的情况下, 样品在马氏体相变过程中的特征温度随磁场的增大逐渐向低温区域移动, 这种行为与样品热磁曲线的测量结果趋于一致。此外, 随外加磁场的提高, 可观察到样品在测量方向上的应变得到了增强, 显示出磁增强双向形状记忆效应。类似的行为同样在 $\text{Ni}_{49.8}\text{Mn}_{34.7}\text{Sn}_{15.5}$ 多晶中被观察到^[10, 15], 研究者将之归结为该类合金马氏体变体的易磁化轴为短轴。由于变体的短轴都转向磁场方向排列, 从而导致样品在磁场作用下的应变增加。

为进一步理解磁场对样品在马氏体相变过程中应变的影响, 在图 3 中的插图给出了样品的最大应变随外加磁场变化的关系曲线。从该插图可以明显看到, 样品的应变在 $0\sim 80\text{ kA/m}$ 区间内急剧增加, 然后随着磁场的增加, 其应变的增加趋势逐渐变缓。事实上, 对于此类合金而言, 由于马氏体变体(即孪晶)之间的界面移动非常微弱, 所以样品应变随磁场的增加, 只可能来自于相变(或成核)过程中变体的易磁化轴重新取向, 因此, 其相变应变在磁场作用下的增加量要远远低于传统的 Ni-Mn-Ga 合金^[16]。基于上述的分析可认为, 大部分变体在低磁场强度下, 其相变应变的快速增加, 应该是源于在成核过程中的易磁化轴几乎都平行于磁场方向排列。然而, 仍有少部分变体的易磁化轴由于受到反铁磁磁轴或相界面之间的缺陷钉扎。显然, 转动这些变体的磁化轴需要一个较大的磁场, 这也就导致了样品在高磁场强度下的应变出现一个缓慢增加的过程。

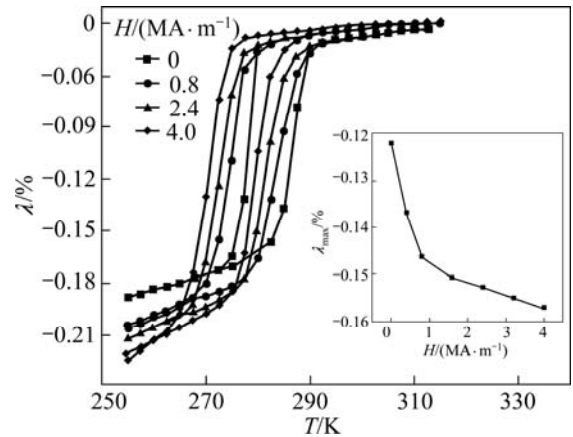


图 3 在不同磁场下 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品的相变应变(λ)(插图为样品的最大相变应变(λ_{\max})随磁场变化的关系曲线)

Fig.3 Transition strain (λ) of $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ under various magnetic fields (Inset: Magnetic field dependence of maximum of transition strain (λ_{\max}))

2.3 磁场诱导 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 反马氏体相变过程中的感生应变分析

磁场诱导 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品的反马氏体相变可通过测量样品在反马氏体相变温度区域的等温磁化曲线来进行研究, 如图 4 所示。每次测量前, 先将样品降温至 260 K , 然后再升至待测温度。由图 4 可以看出, 在升、降磁场过程中, 样品在高温母相表现出典型的铁磁行为, 而在马氏体相低温区域则显示出类似于反铁磁的行为。当温度处在 280 K 时, 随着磁场的增大, 样品的磁化曲线出现一个明显的突变, 说明部分的马氏体已经转变成了奥氏体。随着样品温度的升高, 在磁场作用下发生相变的马氏体所占比例增多, 而且诱导相变所需要的磁场也逐渐降低。当温度上升至 A_s 时, 样品在磁化过程中表现出一个单纯由磁场诱导且完整的反马氏体相变; 然而, 样品在退磁过程中却表现出一个不可逆行为, 显示出单向的磁记忆效应。基于理论假设^[17], 诱导一个完整的反马氏体相变所需要的磁场, 可以利用热力学方程来进行估算, 具体表达式如下:

$$\Delta H_c = (A_f - A_s) dH / dA_f \quad (1)$$

式中, dA_f / dH 代表反马氏体相变完成温度随磁场线性变化关系曲线的斜率。通过对图 2 中 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品的 A_f-H 曲线进行线性拟合, 得到该样品的 dA_f / dH 约为 $2.1 \times 10^{-3}\text{ K}\cdot\text{m/kA}$, 将其代入式(1)求得 $\Delta H_c \approx 3\text{ 600 kA/m}$, 该计算值与实验测量结果非常吻合。此外, 对于实验样品而言, 诱导一个完整的反马氏体

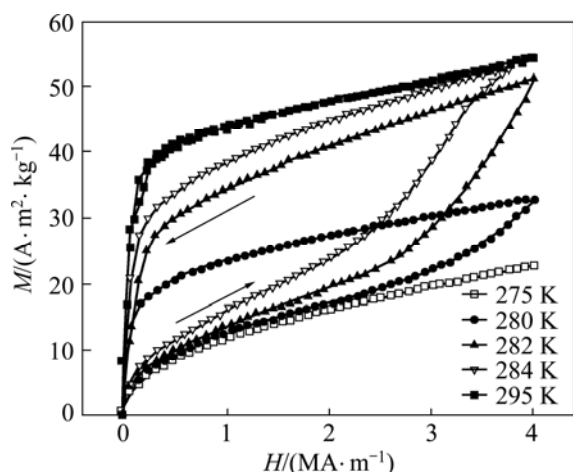


图4 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 合金在反马氏体相变温度区间下的等温磁化曲线

Fig.4 Isothermal magnetization curves of $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ alloy measured in process of reverse martensitic transition

相变所需要的磁场同样要远低于三元 Ni-Mn-Sn 哈斯勒合金。因此,可以推测,当样品的温度处在 284 K,且磁场从 0 变化到 3 600 kA/m 时,由于一个完整的反马氏体相变发生,将导致样品在宏观上的形变,并产生可观的磁感生应变。

为了证实样品中所存在的磁感生应变,实验中测量了样品在 284 K 时,磁场与应变之间的关系曲线,如图 5 所示。测量前,先将样品降温至 260 K,然后再升至 284 K。在磁场强度升高的过程中,样品的应变(λ)在初始磁场下表现出缓慢的增加;随后,在 800~2 400 kA/m 的磁场范围内,样品的应变迅速增加到了 0.12% 并逐渐达到饱和,在不加任何预应变

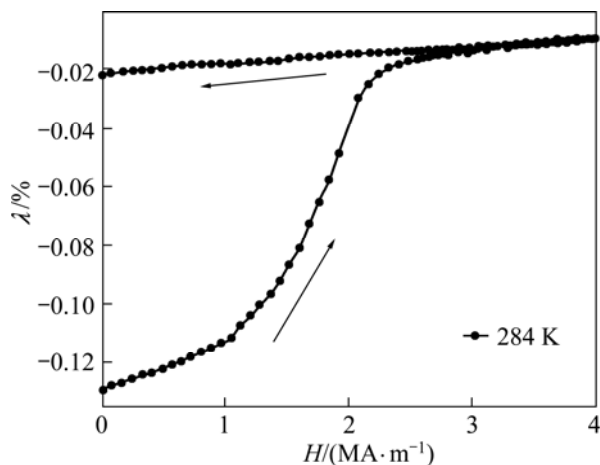


图5 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 合金在 284 K 下的磁感生应变曲线

Fig.5 Magnetic field-induced strain curves of $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ alloy measured at 284 K

的情况下,显示出一个大的磁感生应变。这个大的磁感生应变要高于传统的 $\text{Ni}_{49.6}\text{Mn}_{27.3}\text{Ga}_{23.1}$ 多晶的^[10],已经达到了其他研究者所报道的 $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{33.7}\text{In}_{16}$ 多晶以及正分配比的 Ni_2MnGa 单晶的磁感生应变^[8,10]。然而,在随后的磁场过程中,样品的应变仅返回了 10%,这表明只有非常少的奥氏体相在退磁过程中能重新回到马氏体相。

综上所述, $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在马氏体状态下所表现出的磁感生应变可归结为以下原因:稳定的马氏体与被温度捕获的部分亚稳定奥氏体之间的相界面产生移动,形成磁弹耦合。然而,由于母相的磁晶各向异性较低,磁场所提供的退磁能量无法克服两相界面之间的弹性能,导致样品的退磁过程仅有 10% 的应变得到回复。

3 结论

1) 与三元哈斯勒合金 Ni-Mn-Sn 相比, $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 在马氏体相变过程中所表现出来的相变应变得到了非常大的提高。然而,由于该样品的马氏体变体(即孪晶)之间的界面在磁场影响下移动非常微弱,因此,其相变应变在磁场作用下的增加量要远低于传统 Ni-Mn-Ga 合金的。

3) 对于 $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品,诱导一个完全的反马氏体相变所需要的磁场远低于三元 Ni-Mn-Sn 哈斯勒合金。伴随磁场诱导的反马氏体相变,在该样品奥氏体相变开始温度获得了近 0.12% 的磁感生应变。这种行为可归结为马氏体相与奥氏体相之间的磁弹耦合。然而,由于母相的磁晶各向异性较低,磁场所提供的退磁能量无法克服两相界面之间的弹性能,导致样品在退磁过程中仅有 10% 的应变得到了回复。

REFERENCES

- [1] O'HANDLEY R C. Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys[J]. J Applied Physics, 1998, 83(6): 3263-3270.
- [2] MURRAY S J, MARIONI M, ALLEN S M, O'HANDLEY R C, LOGRASSO T A. 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga[J]. Applied Physics Letter, 2000, 77(6): 886-888.
- [3] KOYAMA K, WATANABE K, KANOMATA T, KAIMUMA R, OIKAWA K, ISHIDA K. Observation of field-induced reverse transformation in ferromagnetic shape memory alloy

- $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ [J]. *Applied Physics Letter*, 2006, 88(13): 132505-1-3.
- [4] LI Z, JING C, CHEN J P, YUAN S J, CAO S X, ZHANG J C. Observation of exchange bias in the martensitic state of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler alloy[J]. *Applied Physics Letter*, 2007, 91(11): 112505-1-3.
- [5] SUTOU Y, IMANO Y, KOEDA N, OMORI T, KAINUMA R, ISHIDA K, OIKAWA K. Magnetic and martensitic transformations of Ni-Mn-X (X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys[J]. *Applied Physics Letter*, 2004, 85(19): 4358-4360.
- [6] DU J, ZHENG Q, REN W J, FENG W J, LIU X J, ZHANG Z D. Magnetocaloric effect and magnetic-field-induced shape recovery effect at room temperature in ferromagnetic Heusler alloy Ni-Mn-Sb[J]. *J Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(18): 5523-5526.
- [7] OIKAWA K, ITO W, IMANO Y, SUTOU Y, KAINUMA R, ISHIDA K, OKAMOTO S, KITAKAMI O, KANOMATA T. Effect of magnetic field on martensitic transition of $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ [J]. *Applied Physics Letter*, 2006, 88(12): 122507-1-3.
- [8] KRENKE T, DUMAN E, ACET M, WASSERMANN E, MOYA X, MAÑOSA L, PLANES A. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In[J]. *Physical Review B*, 2007, 75(10): 104414-1-6.
- [9] CHEN J P, JING C, LI Z, QIAO Y F, KANG B J, CAO S X, ZHANG J C. Exchange bias behavior and inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloy[J]. *J Alloys Compounds*, 2009, 475(1): 1-4.
- [10] PLANES A, MAÑOSA L, ACET M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic heusler alloys[J]. *J Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(23): 233201-1-29.
- [11] KRENKE T, DUMAN E, ACET M, MOYA X, MAÑOSA L, PLANES A. Effect of Co and Fe on the inverse magnetocaloric properties of Ni-Mn-Sn[J]. *J Applied Physics*, 2007, 102(3): 033903-1-5.
- [12] KAINUMA R, IMANO Y, ITO W, SUTOU Y, MORITO H, OKAMOTO S, KITAKAMI O, OIKAWA K, FUJITA A, KANOMOTA T, ISHIDA K. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation[J]. *Nature*, 2006, 439: 957-960.
- [13] WANG D H, ZHANG C L, XUAN H C, HAN D Z, ZHANG J R, TANG S L, GU B X, DU Y W. The study of low-field positive and negative magnetic entropy changes in $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_{11}$ alloys[J]. *J Applied Physics*, 2007, 102(1): 013909-1-4.
- [14] JING C, LI Z, ZHANG H L, CHEN J P, QIAO Y F, CAO S X, ZHANG J C. Martensitic transition and inverse magnetocaloric effect in Co doping Ni-Mn-Sn Heusler alloy[J]. *European Physical J B*, 2009, 679(1): 193-196.
- [15] AKSOY S, KRENKE T, ACET M, WASSERMANN E, MOYA X, MAÑOSA L AND PLANES A. Magnetization easy axis in martensitic Heusler alloys estimated by strain measurement under magnetic field[J]. *Applied Physics Letter*, 2007, 91(25): 251915-1-3.
- [16] WANG W H, WU G H, CHEN J L, YU C H, GAO S X, ZHAN W S, WANG Z, GAO Z Y, ZHENG Y F, ZHAO L C. Stress-free two-way thermoelastic shape memory and field-enhanced strain in $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ single crystals[J]. *Applied Physics Letter*, 2000, 77(20): 3245-3247.
- [17] SHAMBERGER P J, OHUCHI F S. Hysteresis of the martensitic phase transition in magnetocaloric-effect Ni-Mn-Sn alloys[J]. *Physical Review B*, 2009, 79(14): 144407-1-9.

(编辑 何学锋)