DOI:10.19789/j.1004-9398.2016.06.007

铁磁形状记忆合金 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 中的动力学阻止和去阻止*

申建雷[1] 赵瑞斌[2**] 翟晓霞[3] 焦艳菊[4] 李为国[4]

(1. 河北师范大学物理科学与信息工程学院,河北 石家庄 050024; 2. 河北医科大学物理学教研室,河北 石家庄 050017;
3. 石家庄理工职业学院,河北 石家庄 050024; 4. 沙河市特殊教育学校,河北 沙河 054100)

摘 要

用甩带快淬的方法制备了 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 合金. X射线衍射实验结果表明,$Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带合金在室温下为B2结构. 磁性测量结果显示,当冷却场高于10 kOe时,$Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带合金的磁结构相变在50 K时会发生动力学阻止. 通过计算10 K时冻结的奥氏体相的成分比例发现,在0~90 kOe范围内调节冷却场的大小,在低温被冻结的奥氏体相所占的比例可以在0%~50%范围内变化. 此外,磁性测量结果还表明经过高场冷却冻结到低温的奥氏体相在给定温度下降低磁场或降低磁场后升温,这两个过程都能产生去阻止现象,但是两者都不能使其完全去阻止.

关键词: 铁磁形状记忆合金, $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$, 动力学阻止.
中图分类号: O0469

0 引 言

1996年,K. Ullakko等人在 Ni_2MnGa 单晶样品中观察到了高达0.2%的可回复应变[1]. 自此,铁磁形状记忆合金(ferromagnetic shape memory alloys,简记为FSMAs)作为一种功能材料引起了研究者的广泛关注[2-4]. FSMAs在从高温冷却到低温的过程中会发生从高温奥氏体相到低温马氏体相的一级结构相变(马氏体相变),并且伴随着结构相变还会发生磁相变. 磁相变与结构相变的强烈耦合(磁结构相变)使得FSMAs具有了更多的功能,如铁磁形状记忆效应[5]、巨磁电阻效应[6]和巨磁热效应[7]等. 近几年,在NiMnIn[7]、NiCoMnIn[8]、NiCoMnGa[9]、NiCoMnSn[10-11]、NiMnCoAl[12-13]等FSMAs中又发现了一个由磁结构相变带来的奇特的物理现象——动力学阻止(kinetic arrest,简记为KA). KA指的是合金在从高温到低温的带场冷却过程中,当冷却场(H_{FC})大于某临界场时,其磁结构相变会在某一温度处被中断,继续降温时,磁结构相变不再发生. 由此可见,KA现象影响了FSMAs的磁结构相变,进而会影响FSMAs的各项功能应用,因此研究FSMAs的KA现象是十分必要的. 另一方面,由于KA,FSMAs在磁结构相变结束之后会保持奥氏体相和马氏体相共存的亚稳状态[10]. 在这种亚稳状态下,如果两相的相比例可以通过温度场、磁场等来调控,那么这种量化的调控会使FSMAs在磁制冷、开关装置等实际应用方面具有巨大的潜力[14]. 因此,在温度、磁场所构成的相空间中,FSMAs中磁结构相变的KA和去阻止(de-arrested,简记为DA)现象非常值得研究.

基于以上原因,本文对 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 中的KA现象进行了研究. 通过调节冷却场对马氏体相和奥氏体相的相比例进行了量化调控. 此外,研究了经过高场冷却冻结到低温的奥氏体相的DA过程.

1 实验方法

熔炼合金的原材料是纯度为99.9%的Mn,Ni,Sn,Co单质金属. 采用WK2型非自耗高真空电弧炉,在高纯氩气保护下熔炼了名义组分为 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 的先驱锭材. 甩带合金的制备方法是将熔炼好的锭材装入一上端开口、底部带有小孔的石英管

收稿日期: 2015-12-08
* 国家自然科学基金(51101049,51271071);教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20111303120002);河北省自然科学基金(E2012205057,A2013205101,12965136D)和河北省高等学校科学技术研究项目(QN2015013).
**通讯作者

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

内,采用感应加热,然后从石英管开口端吹入具有一定压力的高纯氩气使熔融合金液体从小孔中喷射到线速度为 17 m/s 的高速旋转的铜轮上得到多晶薄带样品 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$. 样品的结构由 X 射线衍射仪进行表征. 采用美国 Quantum Design 公司的物理性质测量系统(physical properties measurement system,简记为 PPMS)进行磁性测量表征.

2 实验结果与分析

$Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带合金样品在室温下的 X 射线衍射图谱,如图 1 所示. 从图中可观察到(220),(400)和(422)衍射峰,这显示在室温下 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带为纯净的体心立方结构,马氏体相变温度(martensitic transition temperature, T_M)低于室温,体系处于高温奥氏体相. 同时,未观察到超晶格衍射峰(111)和存在(200)超晶格衍射峰,这说明甩带样品为具有一定的有序度的 B2 结构. 通过 Rietica 精修获得的甩带合金的晶格常数为 $a=b=c=5.978$ Å.

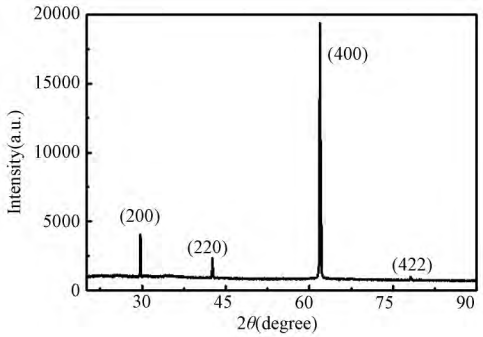


图 1 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品在室温的 X 射线衍射图谱

图 2 显示了 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品分别在 0.5 kOe、10 kOe 和 50 kOe 场下的零场冷却(zero-field cooling,ZFC)曲线和带场冷却(field cooled cooling,FCC)曲线. 在零场条件下,将样品从室温冷却到 10 K,再将磁场加到所需的测量场大小然后升温测量 M-T,即 ZFC 曲线. 在高于 T_M 时,带场下直接将样品降温测得的 M-T 曲线,即为 FCC 曲线. 从 FCC(ZFC)曲线可观察到,随着温度变化,磁化强度发生急剧变化,这显示体系发生了马氏体相变(马氏体逆相变). 相变过程存在明显的热滞(约 50 K),这表明马氏体相变为一阶结构相变. 从磁化强度的角度看,高温奥氏体相的磁化强度要强于低温马氏体相的磁化强度. 在 0.5 kOe 磁场下,在 75 K 以下 ZFC 和 FCC 曲线基本重合,说明在 0.5 kOe 外场冷却的条件下奥氏体相已经完全转变为马氏体相. 与之形成鲜明对比的是在 50 kOe 场下的 ZFC 和 FCC 曲线,这两条曲线在 50 K 以下一直没有重合且存在一个约为 20 emu/g 的张口. 这一现象表明在 50 kOe 磁场下样品从高温冷却时,磁结构相变在 50 K 发生了 KA[7]. 由于外磁场的影响,部分亚稳的奥氏体相被冻结到了低温. 因此磁结构相变的 KA 导致了一个马氏体相和奥氏体相共存的不均匀系统. 此外,10 kOe场下的 ZFC 和 FCC 曲线在 KA 温度 50 K 以下基本重合仅有一个小的张口,说明在冷却场为 10 kOe时 KA 刚好发生. 因此,$Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品发生 KA 的临界冷却场为 10 kOe,并且阻止温度为 50 K.

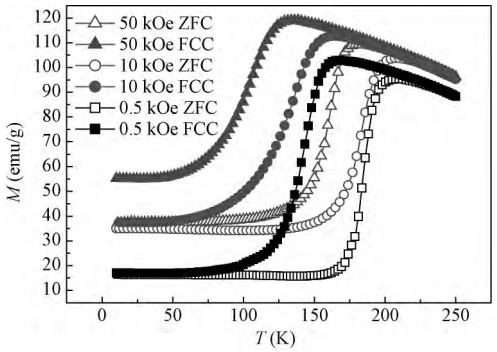


图 2 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品分别在 0.5 kOe、10 kOe、50 kOe 场下的 ZFC,FCC 曲线

图 3(a)是在不同冷却场(H_{FC})下 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品的 FCC 曲线. 从图 3(a)可以看到,随着 H_{FC} 的增加,样品的磁结构相变温度被压制到更低的温度,磁结构相变温度的下降速率大约为 $dT/dH=0.7$ K/kOe. 0.7 K/kOe 的速率说明磁结构相变对磁场非常敏感. 对于 $H_{FC}=0.5$ kOe 的 FCC 曲线,由于磁结构相变完全,所以只在相变过程中存在两相共存的状态. 当冷却场大于 10 kOe 时,磁结构相变均在 50 K 时发生了 KA. 随 H_{FC} 增加,高温区(250 ~ 160 K)的磁化强度基本不变,而低温区(50 ~ 10 K)的磁化强度却不断提高. 低温区磁化强度的提高主要归因于随着 H_{FC} 的增加,由于 KA 而冻结到低温的奥氏体相逐渐增多. KA 使得两相共存温度区间在马氏体相变开始到低温 10 K 的温度范围内,扩宽了两相共存的温区. 此外,不同冷却场下冻结的奥氏体相在低温所占的相比例 x,可以通过公式 $M(H_{FC})(10\ K)=M_a(10\ K)x+M_m(10\ K)(1-x)$ 进行量化计算. 其中,$M(H_{FC})(10\ K)$ 为 10 K 时,在不同 H_{FC} 下奥氏体相和马氏体相共存时样品的磁化强度; $M_a(10\ K)$ 为 10 K 时,在不同 H_{FC} 下奥氏体相

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的磁化强度,可以通过 $M = a + bT^2$ 外延的方法获得[15];图 3(a) 中虚线为在 $H_{FC} = 90$ kOe 下,外延获得的奥氏体相的低温 M–T 曲线. M_m(10 K) 为在 10 K 时在不同 H_{FC} 下马氏体相的磁化强度,可以通过在 ZFC 条件下样品 10 K 的初始磁化曲线(图 3(b)) 获得. x 的量化结果如图 3(c) 所示. 从图 3(c) 中可以看到,随着冷却场的增加,冻结到低温的奥氏体相含量在不断增加. 这就是说通过调控冷却场实现了对低温两相的相比例的调节. $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 中获得的相比例变化范围是 0% ~ 50%.

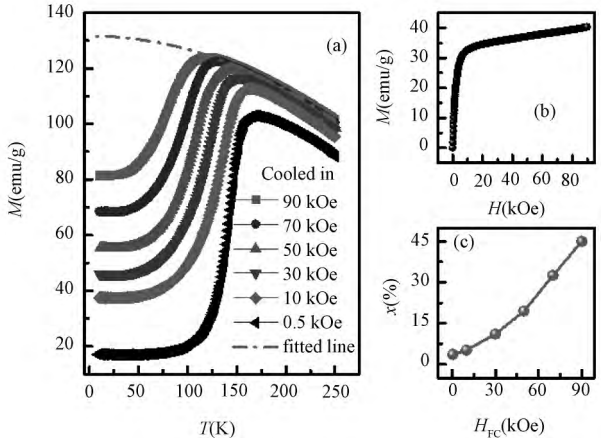


图 3　(a) $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品不同冷却场下的 FCC 曲线,图中虚线是在 $H_{FC} = 90$ kOe 的情况下通过 $M = a + bT^2$ 外延的方法获得的 M–T 曲线(b) $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品零场冷却条件下低温 10 K 的初始磁化曲线(c) $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品 10 K 时冻结的母相的相比例(x) 与冷却场(H_{FC}) 的关系

为了研究不同冷却场下冻结到低温的奥氏体相在磁场和温度场相空间的稳定性,我们采用了在不同外场下冷却和在相同外场下升温进行测量的过程(measurement protocol in which cooling and heating in unequal fields, 简记为 CHUFs)[16,17]. 图 4(a) 中的曲线是将 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品分别在 $H_{FC} = 0$, 10,30,50,70,90 kOe 的不同场下冷却到低温 10 K. 在 10 K,磁场被变化到 50 kOe,随后在 50 kOe 场下进行升温测量得到的 M–T 曲线(field cooled heating, FCH). 从图 4(a) 中可以看到,当冷却场小于 50 kOe 时,在 FCH 曲线中只能观察到一次磁化强度的突然转变(~160 K),对应马氏体逆相变. 但是当冷却场大于 50 kOe 时,FCH 曲线中能观察到两次磁化强度的突然转变. 在 160 K 左右磁化强度的突然上升仍然来自于马氏体逆相变,而在 20 K 附近,磁化强度的突然下降则代表着低温冻结的奥氏体相的 DA 过

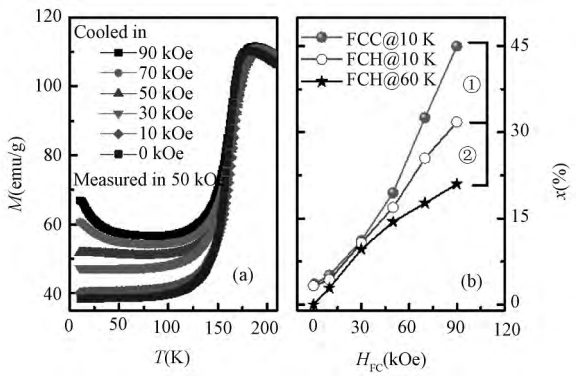


图 4　(a) $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品经历不同冷却场冷却至 10 K 后,在 50 kOe 测量场进行测量的场加热曲线(b) $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品在不同冷却场下降温到 10 K(实心圆) 时,在 10 K 等温从不同冷却场变到 50 kOe(空心圆) 时以及在 50 kOe 等场下升温至 60 K 时(实心星型) 冻结的奥氏体相相比例与冷却场的关系

程[11]. 分别利用 50 kOe 外场下 10 K 和 60 K 的 M_a 和 M_m 以及公式 $M(H_{FC})(T) = M_a(T)x + M_m(T)(1 - x)$,同样可计算出在 CHUFs 过程中,FCH 曲线在 10 K 和 60 K 时相应的 x. 需要注意的是,此时 $M(H_{FC})$(10 K) 为经过不同 H_{FC} 降温到10 K 后将测量场统一变为 50 kOe 时奥氏体相和马氏体相共存时样品的磁化强度. 此外,由于 $H_{FC} = 0$ kOe 时并未发生 KA 现象,因此,在 50 kOe 外场下 60 K 的 M_m(60 K) 采用 $H_{FC} = 0$ kOe 时 FCH 曲线上 60 K 的磁化强度. 量化得到的 x 的变化如图 4(b) 所示. 作为对比,给出了在低温 10 K,不同场下的 FCC 曲线获得的 x,如图 4(b). 从图 4(b) 中可以看出,与 FCC 曲线获得的低温 10 K 的 x 一样,随着冷却场的增加,FCH 曲线在 10 K 和 60 K 时相应的 x 也在不断增加,说明样品对不同冷却场的磁化历史有一定的记忆效应. 但是通过比较可以看出,当冷却场小于等于 50 kOe 时,同一冷却场下,CHUFs 过程得到的 x 基本等于由 FCC 曲线得到的 x; 但是当冷却场大于 50 kOe 时,同一冷却场下,CHUFs 过程得到的 x 都小于由 FCC 曲线得到的 x,并且在 CHUFs 过程中 $T = 60$ K 得到的 x 要小于 $T = 10$ K 得到的 x. 这说明当冷却场大于 50 kOe 时,经过高场冷却冻结到低温的奥氏体相在给定温度下降低磁场或在降低磁场后的升温过程都发生了部分 DA 现象. 这主要是因为在低温,冻结的母相是一种亚稳态[8],当冷却场大于 50 kOe 时,在将冷却场降到 50 kOe 的过程以及升温的过程中,部分冻结的亚稳母相会失稳并转变成稳定的马氏体相. 同时,$T = 60$ K 得到的 x 并未减小到零,表明经历了降场和升温后在低温区(50 ~

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

125 K)仍然保留了一部分未 DA 的奥氏体相. 此外,在图 4(a)中我们观察到冷却场分别为 0 kOe 和 10 kOe 的 50 kOe 场 FCH 曲线基本重合,再次证实了 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 中 KA 的临界场为 10 kOe.

综上所述,当冷却场大于升温测量场时,样品会经历两次部分 DA 过程: 第一次为在 10 K 时将冷却场降低至测量场过程中等温的部分 DA,如图 4(b)中的过程①所示; 第二次为在 50 kOe 测量场从 10 K 到 60 K 升温过程中等场的部分 DA,如图 4(b)中的过程②所示. 之后,随着温度的升高在低温区(60 ~ 125 K)仍会一直保留一部分未 DA 的奥氏体相. 当冷却场低于或等于升温测量场时,样品在等温将冷却场升至测量场和在相同的测量场升温过程中都不会经历 DA,如图 4(b)所示. 因此,当冷却场大于升温测量场时,降温时冻结到低温的奥氏体相是不稳定的,在等温降场和等场升温过程都要发生部分 DA; 当冷却场小于或等于升温测量场时,降温时冻结到低温的奥氏体相是稳定的.

图 5 为 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品在不同冷却场冷却到低温 10 K 后,将磁场降到零后测得的 M-H 曲线. 从饱和磁化强度(M_S)的角度观察,可以看到 H_{FC} = 0 kOe 和 H_{FC} = 0.5 kOe 时 M_S 均为为 36.5 emu/g,H_{FC} = 10 kOe 时 M_S 为 38.1 emu/g,M_S 稍有增加,这与 KA 的临界场为 10 kOe 的事实相吻合. 与这三条曲线明显不同的是经过 70 kOe 冷却场降温后测得的 M-H 曲线. 由这条曲线所得到的饱和磁化强度(M_S = 45.9 emu/g)明显高于其他三条所得到的. 这说明经过 70 kOe 冷却场冷却后,确实有部分母相被保留到了低温. 但是,经历了降场到零以后得到的冻结的母相相比例 x 为 11.15%,这个值明显小于 70 kOe 冷却场下在低温 10 K 的所获得的 x 值 32.55%. 这说明经过高场冷却被冻结的母相会在等温降低磁场时发生 DA 现象. 但是,即使将磁场降到零冻结的母相也不能完全发生 DA 现象. 此外,从饱和场的角度观察,随着冷却场的增加,饱和场越来越小,也说明被冻结的奥氏体相不断增加.

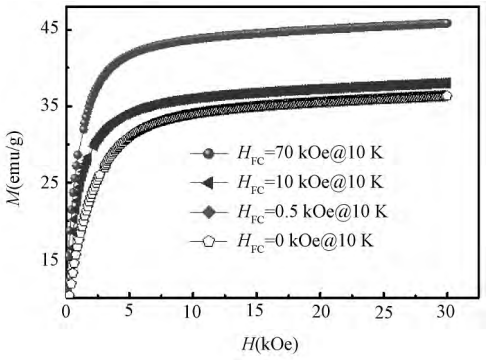


图 5 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 甩带样品经历不同冷却场冷却至 10 K 后,在 10 K 将磁场降到零后测得的 M-H 曲线

3 结 论

本文研究了 $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ 铁磁形状记忆合金的动力学阻止现象. 磁性测量结果显示,产生动力学阻止的临界冷却场为 10 kOe,阻止温度为 50 K. 动力学阻止截断了磁结构相变的进行,从而在磁结构相变之后形成一个两相共存区. 动力学阻止引起的两相共存区扩宽了磁结构相变引起的两相共存温区. 通过计算低温 10 K 时冻结的奥氏体相的比例发现,随着冷却场的增加,越来越多的奥氏体相被冷冻到了低温. 通过在 0 ~ 90 kOe 范围内调节冷却场的大小,冻结到低温的奥氏体相在低温所占的比例可以在 0% ~ 50% 范围内变化. 此外,磁性测量数据还证明经过高场冷却冻结到低温的奥氏体相在给定温度下降低磁场和降低磁场后升温都能发生去阻止现象,但是两者都不能使其完全去阻止. 去阻止的发生是由于冻结在低温的奥氏体是以一种亚稳态存在的. 这些研究结果对利用动力学阻止拓宽铁磁形状记忆合金在磁制冷和开关装置等方面的应用是非常有帮助的.

参 考 文 献

[1] Ullakko K,Huang J K,Kantner C,et al. Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals [J]. Appl Phys Lett,1996,69(13):1966.

[2] Fujita A,Fukamichi K,Gejima F,et al. Magnetic properties and large magnetic-field-induced strains in off-stoichiometric Ni-Mn-Al Heusler alloys [J]. Appl Phys Lett,2000,77(19):3054.

[3] Kainuma R,Imano Y,Ito W,et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation [J]. Nature,2006,439(7079):957.

[4] Liu G D,Chen J L,Liu Z H,et al. Martensitic transformation and shape memory effect in a ferromagnetic shape memory

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

alloy: Mn_2NiGa [J]. Appl Phys Lett,2005,87(26):262504.

[5] Koyama K,Okada H,Watanabe K,et al. Observation of large magnetoresistance of magnetic Heusler alloy $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ in high magnetic fields [J]. Appl Phys Lett,2006,89(18):182510.

[6] Planes A,Mañosa L,Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys [J]. J Phys: Condens Matter,2009,21(23):233201.

[7] Sharma V K,Chattopadhyay M K,Roy S B. Kinetic arrest of the first order austenite to martensite phase transition in $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$: dc magnetization studies [J]. Phys Rev B,2007,76(14):140401(R).

[8] Ito W,Ito K,Umetsu R Y,et al. Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy [J]. Appl Phys Lett,2008,92(2):021908.

[9] Xu X,Ito W,Umetsu R Y, et al. Kinetic arrest of martensitic transformation in $Ni_{33.0}Co_{13.4}Mn_{39.7}Ga_{13.9}$ metamagnetic shape memory alloy [J]. Mater Trans,2010,51(3):469.

[10] Lakhani A,Dash S,Banerjee A,et al. Tuning the austenite and martensite phase fraction in ferromagnetic shape memory alloy ribbons of $Ni_{45}Co_5Mn_{38}Sn_{12}$ [J]. Appl Phys Lett,2011,99(24):242503.

[11] Umetsu R Y,Ito K,Ito W,et al. Kinetic arrest behavior in martensitic transformation of NiCoMnSn metamagnetic shape memory alloy [J]. J Alloys Compd,2011,509(5):1389.

[12] Xu X,Ito W,Tokunaga M,et al. Kinetic arrest of martensitic transformation in NiCoMnAl metamagnetic shape memory alloy [J]. Mater Trans,2010,51(7):1357.

[13] Xu X,Ito W,Tokunaga M,et al. The thermal transformation arrest phenomenon in NiCoMnAl Heusler alloys [J]. Metals,2013,3(3):298.

[14] Shamberger P J,Ohuchi F S. Hysteresis of the martensitic phase transition in magnetocaloric-effect Ni-Mn-Sn alloys [J]. Phys Rev B,2009,79(14):144407.

[15] Zeng C G,Yao Y G,Niu Q,et al. Linear magnetization dependence of the intrinsic anomalous hall effect [J]. Phys Rev Lett,2006,96(3):037204.

[16] Banerjee A,Dash S,Lakhani A,et al. Relating field-induced shift in transition temperature to the kinetics of coexisting phases in magnetic shape memory alloys [J]. Solid State Commun,2011,151(14-15):971.

[17] Banerjee A,Kumar K,Chaddah P. Enhancement of equilibrium fraction in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ by recrystallization [J]. J Phys: Condens Matter,2008,20(25):255245.

Kinetic Arrest and de-Arrest in $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ Ferromagnetic Shape Memory Alloy

Shen Jianlei[1]　Zhao Ruibin[2]　Zhai Xiaoxia[3]　Jiao Yanju[4]　Li Weiguo[4]

(1. College of Physics and Information Engineering,Hebei Normal University, Shijiazhuang Hebei　050024; 2. Department of Physics, Hebei Medical University, Shijiazhuang Hebei　050017; 3. Shijiazhuang Institute of Technology, Shijiazhuang Hebei　050024; 4. Shahe Special-education School,Shahe Hebei　054100)

Abstract

The $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ ribbon was prepared by the melt-spinning technique. The structure of the sample was examined by X-ray diffraction. The result indicates that the $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ ribbon has a B2 structure at room temperature. Magnetic measurements show that the magnetostructure transformation for $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$ ribbon is kinetically arrested at 50 K and that the critical value of cooling field is 10 kOe above which the kinetic arrest occurs. Calculation on the fraction of the arrested austenite at 10 K was performed. It has been found that the fraction of the arrested austenite can be tuned from 0% to 50% by adjusting the cooling field. In addition, de-arrest of the arrested austenite occurs with decreasing the magnetic field at low temperature or increasing temperature after decreasing the magnetic field. However, the de-arrest of the arrested austenite is not completed in either of these two cases.

Key words: ferromagnetic shape memory alloy, $Mn_{50}Ni_{36}Sn_9Co_5$, kinetic arrest.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net