

特约专栏

## 磁驱动相变材料研究进展

聂志华<sup>1</sup>, 王沿东<sup>1</sup>, 刘冬梅<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

(2. 北京有色金属研究总院 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088)

**摘要:** 磁驱动相变材料利用外磁控制下铁弹马氏体变体重排或磁诱导一级相变产生的形状记忆效应来捕获应变, 兼具铁弹形状记忆与磁致伸缩功效特征。Heusler型 Ni-Mn-X ( $X = \text{Ga}$  或  $\text{In}$ ) 系磁驱动相变合金材料具有磁感生应变大、能量密度高、反应速度快等优点, 是未来重要磁传感器和磁驱动器研制的关键。主要介绍了国内外 Ni-Mn-Ga、Ni-Co-Mn-In、反铁磁体等磁驱动相变材料的研究进展, 以及本课题组利用高能 X 射线衍射和中子散射技术对磁驱动相变材料的原位研究。最后, 展望了磁驱动相变合金材料的发展趋势。

**关键词:** 磁驱动相变; 磁感生应变; 马氏体相变; 形状记忆合金; 超弹性

**中图分类号:** TG139.6    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1674-3962(2012)03-0015-11

## Progress of Magnetic Field-Driven Phase Transformation Materials

NIE Zhihua<sup>1</sup>, WANG Yandong<sup>1</sup>, LIU Dongmei<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. State Key Laboratory for Fabrication and Processing of Nonferrous Metals, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract:** Magnetic field-driven phase transformation material is a class of smart material which combines the functional behaviors of ferroelastic shape memory and magnetostriction. The large magnetic field-induced strain obtained in magnetic field-driven phase transformation materials can be achieved through two mechanisms, which include reorientation of martensitic variants caused by the magnetic field-induced twin boundary motion and shape memory effect via magnetic field-induced first order phase transformation. Heusler-type Ni-Mn-X ( $X = \text{Ga}$  or  $\text{In}$ ) magnetic field-driven phase transformation alloys are potential candidates for magnetic sensors and actuators, owing to their large magnetic field-induced strain, high energy density and rapid response and so on. The research progresses of magnetic field-driven phase transformation materials, including Ni-Mn-Ga alloys, Ni-Co-Mn-In alloys and antiferromagnets, are summarized. And recent researches from our group are introduced, which are focused on in-situ studies of magnetic field-driven phase transformation materials using high-energy x-ray diffraction and neutron scattering techniques. At last, future trends of magnetic field-driven phase transformation alloy are prospected.

**Key words:** magnetic field-driven phase transformation; magnetic field-induced strain; martensitic transformation; shape memory alloy; super-elasticity

### 1 前言

1963年, 美国海军实验室的 Buchler 等<sup>[1]</sup>首次在 Ni-Ti 合金中发现了形状记忆效应, 该发现开创了形状记忆合金的实际应用阶段。1969年, “阿波罗”11号登

月舱在月球着陆, 实现了人类第1次登月旅行的梦想。宇航员登月后, 在月球上放置了一个半球形、直径数米大的天线, 用以向地球发送和接收信息, 该天线就是用 Ni-Ti 记忆合金制作的<sup>[2]</sup>。Ni-Ti 合金最令人鼓舞的应用即是在航天工业中, 除此之外, 还被广泛应用于仪器仪表、自动控制、能源、医疗和机器人等领域<sup>[3]</sup>。

形状记忆合金自被发现以来, 一直备受世界各国材料学家和物理学家的广泛关注, 很多记忆合金体系被相继开发出来。传统的温控形状记忆合金(如 Ni-Ti<sup>[1]</sup>, Au-Cd<sup>[4]</sup>, Cu-Zn-Al<sup>[5]</sup>等), 虽然具有较大的可逆恢复应变和大的恢复应力, 但由于其功能行为受温度场驱动,

收稿日期: 2012-01-07

基金项目: 科技部973计划项目(2012CB619405); 国家自然科学基金面上项目(50971031); 国家自然科学基金青年基金项目(51001015)

作者简介: 聂志华, 男, 1982年生, 博士

通信作者: 王沿东, 男, 1966年生, 教授, 博士生导师

导致响应频率较低。与温控形状记忆合金相比,传统磁致伸缩材料具有较高的响应频率,但输出应变一般很小,如目前性能最好的巨磁致伸缩材料 Terfenol-D ( $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$ ) 在易磁化方向上的最大输出应变也仅为 0.17%<sup>[6]</sup>,且脆性较大,严重制约了其实际应用。开发同时具有高响应频率、大输出应变、大输出应力、良好机械性能的新型功能材料是当前研究的一个重点<sup>[7]</sup>。

近年来,人们发现以 Heusler 型  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  为代表的形状记忆合金,在磁场诱导下可产生比传统磁致伸缩材料高一个数量级的应变<sup>[8-12]</sup>,不仅具有普通温控形状记忆合金的大应变输出的特点,而且具有反应迅速、响应频率高等纯磁致伸缩材料的优点。该类合金被称为磁驱动相变材料,即兼具马氏体相变和磁性相变的一类智能材料。

按功能行为机理不同,Heusler 型  $\text{Ni-Mn-X}$  系磁驱动相变材料可分两类。第 1 类是  $\text{Ni-Mn-Ga}$  系合金,其马氏体为铁磁相,磁感生应变效应源自铁磁马氏体变体在磁场作用下发生重排。第 2 类是  $\text{Ni-Mn-In}$  系合金,尤其是添加 Co 提高居里温度的  $\text{Ni-Co-Mn-In}$  四元合金<sup>[13]</sup>,其马氏体为反铁磁(或顺磁)相,母相为铁磁相,磁感生应变是通过磁场诱发马氏体相向母相的转变引起的。受不同的磁感生应变机制控制,这两类合金在磁控功能行为方面各具特色,成为各国材料学家和物理学家竞相研究的重点之一。

## 2 Ni-Mn-Ga 磁驱动相变合金

### 2.1 化学成分相关温度参数

$\text{Ni-Mn-Ga}$  磁驱动相变合金有 5 个重要的温度参数,分别为:居里温度(Curie Temperature,  $T_c$ )、马氏体转变开始温度( $M_s$ )、马氏体转变结束温度( $M_f$ )、奥氏体转变开始温度( $A_s$ )和奥氏体转变结束温度( $A_f$ )。居里温度  $T_c$ ,是指有序的铁磁相(Ferromagnetic Phase)向无序的顺磁相(Paramagnetic Phase)转变的温度<sup>[14]</sup>。 $\text{Ni-Mn-Ga}$  合金的  $T_c$  点与化学成分相关,约在 380 K 附近<sup>[15-21]</sup>,其相互关系如图 1 所示<sup>[17]</sup>。在各成分中,标准化学计量比  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金的母相饱和磁化强度最大,约为 65 emu/g<sup>[17]</sup>。 $\text{Ni-Mn-Ga}$  合金母相磁性主要是由 Mn 原子提供。从中子粉末衍射数据得出,300 K 时, $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金每个 Mn 原子磁距为 2.4  $\mu\text{B}$ <sup>[22]</sup>。

化学成分对  $\text{Ni-Mn-Ga}$  合金马氏体相变温度及马氏体结构的影响远比对  $T_c$  的影响大的多。通过调整成分配比,马氏体转变开始温度( $M_s$ )可在 500 K 到 100 K 范围变化<sup>[15-24]</sup>。 $M_s$  与成分配比之间经验公式<sup>[24]</sup>为:

$$M_s(\text{K}) = 25.44\text{Ni} - 4.86\text{Mn} - 38.83\text{Ga} \quad (1)$$

式中元素含量均为原子百分数。

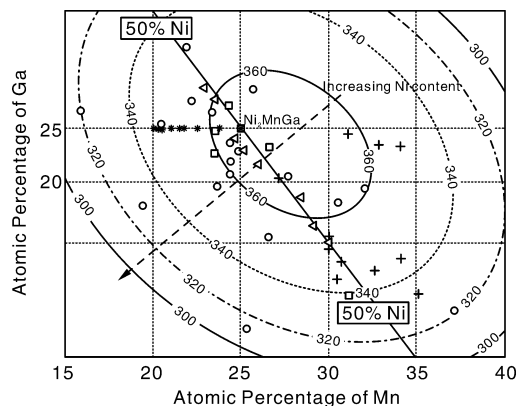


图 1  $\text{Ni-Mn-Ga}$  合金居里温度与化学成分关系示意图

Fig. 1 Relationship between Curie temperature and chemical composition in  $\text{Ni-Mn-Ga}$  alloy

$\text{Ni-Mn-Ga}$  合金的磁控功能行为与居里温度及马氏体相变温度密切相关。通过调整合金化学成分配比,整合合金居里温度和马氏体相变温度间关系,以期达到优化材料性能的目的。 $\text{Ni-Mn-Ga}$  合金功能相图如图 2 所示<sup>[25]</sup>。图中条纹状阴影部分的合金,电子原子比(electron/atom ratio)在 7.3 至 7.8 之间;虚线所围区域合金具有可逆的马氏体相变功能;灰色区域为铁磁相;在黑色区域中,铁磁相的饱和磁化强度最高。某些成分的  $\text{Ni-Mn-Ga}$  合金在室温表现出了优异的磁控功能行为<sup>[10-11,20]</sup>,具有潜在实际应用价值。

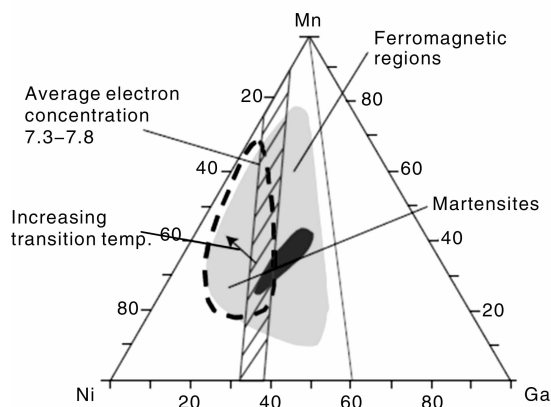


图 2  $\text{Ni-Mn-Ga}$  合金功能相图

Fig. 2 Functional phase diagram in  $\text{Ni-Mn-Ga}$  alloy system

### 2.2 晶体结构

#### 2.2.1 母相

$\text{Ni-Mn-Ga}$  合金属于 Heusler 合金系列。其有序母相具有  $L2_1$  面心立方结构,空间群为 225 号,  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 。晶

格参数  $a_0$  约为  $0.58 \text{ nm}^{[22,26]}$ 。标准化学计量比  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金, Ni 原子占据 8c 的位置, Mn 原子与 Ga 原子分别独立占据 4b 和 4a 的等效位置, 如表 1 所示<sup>[22,26]</sup>。

表 1 Ni-Mn-Ga 合金母相原子占位

Table 1 Atomic positions of Ni-Mn-Ga alloy in the parent phase

Atoms	Wyckoff letter	X	Y	Z
Ni	8c	1/4	1/4	1/4
Mn	4b	1/2	1/2	1/2
Ga	4a	0	0	0

## 2.2.2 马氏体相

马氏体相变过程中, 由于 Bain 畸变, 试样晶体学对称性降低。Ni-Mn-Ga 合金低温马氏体相晶体结构跟成分、温度密切相关。按基元单胞分类, 在 Ni-Mn-Ga 合金体系的马氏体中发现了体心的四方 (Tetragonal) 结构、正交 (Orthorhombic) 结构、单斜 (Monoclinic) 结构等晶体结构。

马氏体不但具有多种晶体结构, 而且还具有不同调制周期的超级晶胞。在  $\text{Ni}_{49.6}\text{Mn}_{29.2}\text{Ga}_{21.2}$  ( $M_s = 303 \text{ K}$ )<sup>[15]</sup>,  $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{26.0}\text{Ga}_{23.7}$  ( $M_s = 247 \text{ K}$ )<sup>[27]</sup>,  $\text{Ni}_{1.95}\text{Mn}_{1.19}\text{Ga}_{0.86}$  ( $M_s = 331 \text{ K}$ )<sup>[28]</sup> 等成分中发现了 5 层调制结构 (10M); 在  $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{31.4}\text{Ga}_{19.8}$  ( $M_s = 337 \text{ K}$ )<sup>[15]</sup>,  $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{22}$  ( $M_s = 269 \text{ K}$ )<sup>[34]</sup>,  $\text{Ni}_{54.3}\text{Mn}_{20.5}\text{Ga}_{25.2}$  ( $M_s = 276 \text{ K}$ )<sup>[27]</sup> 等成分中发现了 7 层调制结构 (14M); 在  $\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{37.2}\text{Ga}_{17.1}$  ( $M_s = 390 \text{ K}$ )<sup>[27]</sup>,  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$  ( $M_s = 386 \text{ K}$ )<sup>[29]</sup> 等成分中发现了非调制四方结构 (NM)。

调制结构、非调制结构与母相  $L2_1$  面心立方结构晶体学关系如图 3 所示<sup>[22]</sup>。调制结构是在母相 (110)<sub>c</sub> 面沿 [110]<sub>c</sub> 方向进行多层调制。Ge 等<sup>[30]</sup> 利用高分辨电子

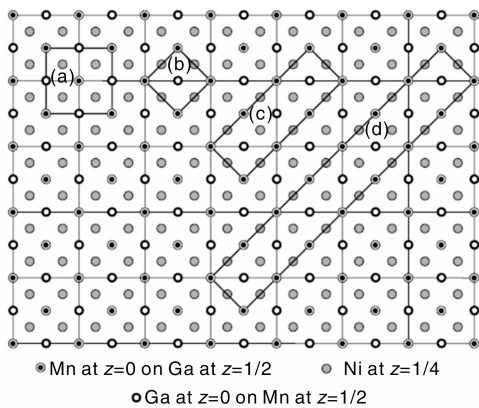


图 3 母相  $L2_1$  面心立方结构 (001) 投影图: (a)  $L2_1$  晶胞, (b) 体心四方晶胞, (c) ~ (d) 正交结构多层调制晶胞

Fig. 3 Projection on (001) of the ideal  $L2_1$  Heusler alloy structure: (a) the  $L2_1$  cell, (b) the body centered tetragonal unit cell, and (c) ~ (d) the two orthorhombic super-cells

显微镜发现,  $\text{Ni}_{48.9}\text{Mn}_{30.8}\text{Ga}_{20.3}$  和  $\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{28.6}\text{Ga}_{21.9}$  合金中不但存在 5 层调制结构, 还存在 7 层, 10 层等不同周期的调制结构。多种调制周期同时存在与材料内部缺陷应力等因素有关。该成分马氏体显微结构由微米级孪晶构成。Righi 等<sup>[28]</sup> 利用粉末 XRD 技术证明  $\text{Ni}_{1.95}\text{Mn}_{1.19}\text{Ga}_{0.86}$  合金为公度 (Commensurate) 5 层调制结构, 其调制矢量为  $q = 0.3986(5) \text{ c}^*$ ;  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金为非公度 (Incommensurate) 5 层调制结构, 其调制矢量为  $q = 0.4248(2) \text{ c}^*$ 。Richard 等<sup>[31]</sup> 发现正交结构马氏体的相变区间 ( $M_s$ - $M_f$ ) 要比四方结构的宽, 这是由于马氏体为正交结构的相变应变 (5% - 6%) 比马氏体为四方结构的相变应变 (4%) 大而引起的。Mogilynyy 等<sup>[32]</sup> 通过 XRD 方法证明了  $\text{Ni}_{1.96}\text{Mn}_{1.18}\text{Ga}_{0.86}$  5 层调制结构马氏体中同时存在 3 种孪晶关系。Wedel 等<sup>[33]</sup> 利用 TEM 在同一样品不同温度下分别发现了 5 层以及 7 层调制结构, 并且 7 层结构出现的温度要比 5 层结构的温度低。

## 2.3 预马氏体相变

在马氏体相变之前, 一些合金中发现预马氏体相变 (Pre-martensitic Phase Transition)<sup>[34-37]</sup>。预马氏体相变表现为反常的  $[\zeta\zeta 0]$   $\text{TA}_2$  声子软化 (Phonon Softening) 和形成平行 {110} 晶面间距几个纳米的条纹状结构 (Tweed Microstructure)。Ni-Mn-Ga 合金的预马氏体相变受到了广泛的关注。第一原理模拟<sup>[38]</sup> 和基于朗道理论 (Landau Theory) 的维象模型 (Phenomenological Model)<sup>[39]</sup> 指出, 预马氏体相变是一级相变, 由磁弹交互作用 (Magnetoelectric Interaction) 驱动的。预马氏体相变温度可以由磁场或者静水压力场调节, 表现出一级相变的本质<sup>[39-41]</sup>。Ni-Mn-Ga 合金预马氏体相变表现出很多奇特的物理性能。紫外光电谱仪 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) 实验研究了预马氏体相变的电子结构变化, 发现了费米能级 (Fermi Level) 以下的一个伪能隙 (Pseudogap)<sup>[42]</sup>。非弹性中子散射 (Inelastic Neutron Scattering) 实验发现 Ni-Mn-Ga 合金预马氏体相变时, 在波矢量  $\zeta$  约为  $1/3$  处  $[\zeta\zeta 0]$   $\text{TA}_2$  声子不完全软化 (Incomplete Softening)<sup>[43-44]</sup>。电子<sup>[45-46]</sup>、中子<sup>[22]</sup> 及 XRD<sup>[47]</sup> 发现了一些保持立方结构晶体学对称性的弱斑点或者弱峰。这些斑点或者峰的相对衍射矢量  $\zeta$  为  $(1/3, 1/3, 0)$ 。高分辨透射电子显微镜 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 在预马氏体相中观测到微米级调制畴结构<sup>[44]</sup>。

## 2.4 磁感生应变

1996 年, Ullakko 等<sup>[48]</sup> 提出一种在大磁各向异性的铁磁性形状记忆合金中获取巨磁感生应变的一种机制。该机制指出, 巨磁感生应变可以通过磁场诱发铁磁孪晶

变体择优取向获得。同年, Ullakko 等<sup>[9]</sup>在 265 K,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶四方马氏体中, 636 696 A/m (8 kOe) 磁场强度下发现了 0.2% 的磁感生应变。2000 年, Murray 等<sup>[10]</sup>在室温下, 非化学计量比  $\text{Ni}_{47.4}\text{Mn}_{32.1}\text{Ga}_{20.5}$  单晶 5 层调制马氏体中, 约 397 935 A/m (5 kOe) 磁场强度, 1 MPa 外力协助下, 发现了 6% 的磁感生应变。2002 年, Sozinov 等<sup>[11]</sup>在室温下  $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$  单晶 7 层调制马氏体中, 795 780 A/m (10 kOe) 磁场强度下, 发现了 9.5% 的磁感生应变。

马氏体的晶体结构直接影响材料的磁感生应变功

能。马氏体基元单胞参数  $c/a$  比值决定了材料最大的磁感生应变值, 为  $1 - c/a$ <sup>[15]</sup>。表 2 所示为 3 种 Ni-Mn-Ga 单晶的晶体结构、孪晶界移动所需应力阈值、磁晶各向异性性能、磁感生应变等参数<sup>[49]</sup>。

Ni-Mn-Ga 磁驱动相变合金产生的磁感生应变是通过相邻孪晶变体孪晶界移动产生的。如果磁场下相邻孪晶变体的磁晶各向异性性能 (Magnetocrystalline Anisotropy Energy, MAE)  $K_u$ , 大于这两个孪晶变体间孪晶界移动所需能量, 那么磁场占优孪晶变体就会以消耗相邻孪晶变体为代价生长<sup>[50]</sup>。这样便产生宏观变形。

表 2 Ni-Mn-Ga 单晶参数

Table 2 Parameters for Ni-Mn-Ga single crystals

Morphology of martensite	10M	NM	14M
Composition (atomic percentage)	$\text{Ni}_{49.2}\text{Mn}_{29.6}\text{Ga}_{21.2}$	$\text{Ni}_{52.1}\text{Mn}_{27.3}\text{Ga}_{20.6}$	$\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$
Lattice parameters/nm	$a = 0.594$ $b = 0.594$ $c = 0.559$	$a = 0.546$ $b = 0.546$ $c = 0.658$	$a = 0.619$ $b = 0.580$ $c = 0.553$
Cell volume/nm <sup>3</sup>	0.197	0.196	0.199
$1 - c/a/\%$	5.89	20.5	10.66
Twinning stress/MPa	1	12 ~ 20	1.1
Magnetocrystalline anisotropy/ $10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$	1.45	-2.03	1.6
Magnetic field induced strain/%	5.8	Less than 0.02	9.4

磁晶各向异性性能最大值为磁场分别平行和垂直单变体马氏体易磁化轴 (Easy-Axis) 时, 达到饱和磁化强度后, 两磁化强度包围的面积, 如图 4 所示<sup>[10,50]</sup>。图 4 中左图为单变体马氏体示意图。 $H_{\parallel}$  和  $H_{\perp}$  分别代表施加磁场方向平行和垂直于单变体马氏体易磁化轴。从图中可以看出, 磁晶各向异性性能  $K_u$ , 受限于饱和磁化强度  $M^s$ 。换句话说, 如果试样达到饱和磁化强度, 即便再增加磁场, 磁晶各向异性性能也不会增加。磁晶各向异性性能是取向相关的, 因此磁感生应变也是取向相关的。磁感生应变达到最大值时, 试样变为单变体马氏体状态, 并且其

易磁化方向平行于外加磁场方向。

磁场驱动孪晶界移动示意图如图 5 所示<sup>[51]</sup>。图 5 中, 参数  $f_i (i = 1, 2)$  代表变体①和②的体积分数。在无外力作用下, 马氏体变体体积分数  $f_1 = f_2 = 1/2$ , 称之为平衡态。 $\delta f = f_i - 1/2$  代表孪晶界移动导致的马氏体变体体积分数偏离平衡态的程度。两相邻孪晶自由能包括塞曼能、磁晶各向异性性能、内部弹性能、外力能等项<sup>[52]</sup>。通过孪晶界的移动, 材料整体自由能最小化。获得大磁感生应变所需的条件是: 大磁晶各向异性, 大的饱和磁化强度和小的孪晶界移动应力阈值<sup>[51]</sup>。

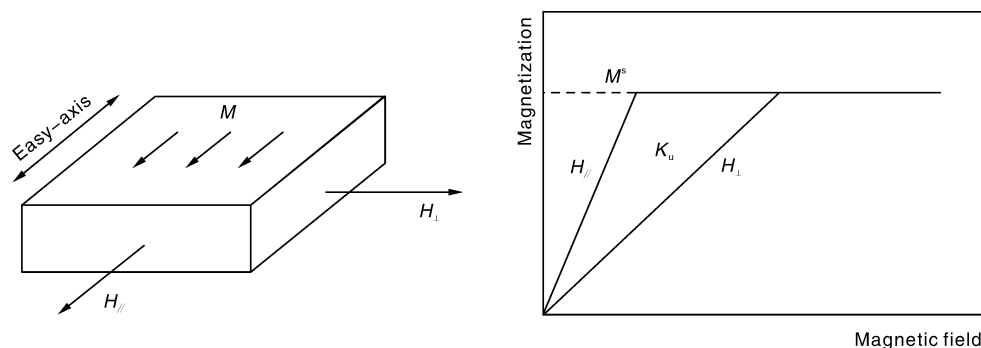


图 4 磁场分别平行和垂直于 Ni-Mn-Ga 单变体马氏体易磁化轴时试样磁化强度随磁场强度变化的示意图

Fig. 4 Field dependence of magnetization in single-variant martensitic Ni-Mn-Ga crystal with field applied parallel and perpendicular to easy-axis

一般认为,近单变体结构可获得最大理论磁感生应变值 $1 - c/a$ ,并且在10层调制马氏体中,单一孪晶界移动所需的去孪晶应力可降至 $0.1 \text{ MPa}$ <sup>[53-54]</sup>。研究发现<sup>[55-57]</sup>,通过应力或磁场等外场合理“训练”,可以有效优化马氏体微观组织并降低去孪晶应力值。本课题组<sup>[58-59]</sup>通过中子和高能XRD技术,原位研究了Ni-Mn-Ga多晶合金马氏体状态下压缩形变对包括变体分布与晶间应力在内的微观结构单元的演化规律,给出压缩形变过程中晶体取向相关退孪晶行为的直接晶体学证据,提出晶粒取向相关的最小Bain点阵畸变能原理。

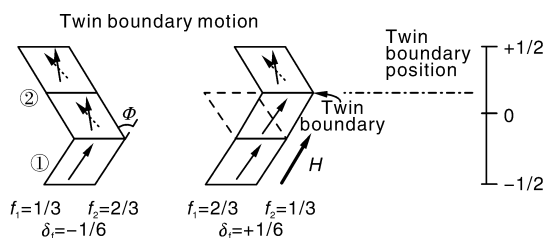


图5 磁场驱动孪晶界移动二维示意图

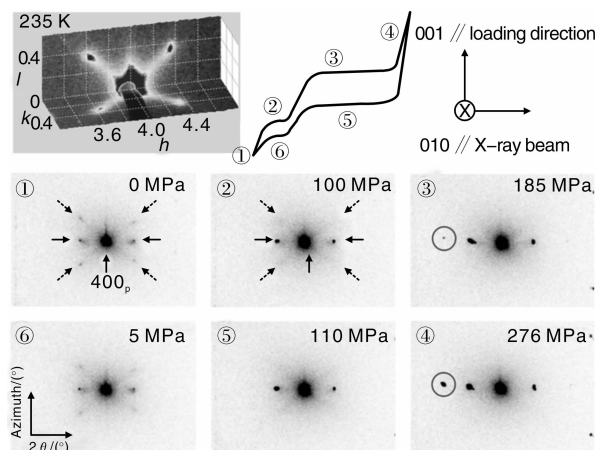
Fig. 5 Two-dimensional representation of field-induced twin-boundary motion

## 2.5 超弹性行为

Ni-Mn-Ga 合金具有相变超弹性行为。Martynov 等<sup>[60]</sup>研究了 Ni-Mn-Ga ( $M_s = 293 \text{ K}$ ) 单晶在  $M_s$  附近不同温度沿  $\langle 100 \rangle_c$  及  $\langle 110 \rangle_c$  方向单轴压缩的应力应变关系, 发现沿  $\langle 100 \rangle_c$  方向单轴压缩, 可以获得 6% 的相变超弹性应变; 而沿  $\langle 110 \rangle_c$  方向单轴压缩, 只能获得 4% 的相变超弹性应变。Chernenko 等<sup>[61]</sup>研究了两种 Ni-Mn-Ga 单晶沿  $\langle 100 \rangle_c$  及  $\langle 110 \rangle_c$  方向单轴压缩相变超弹性行为, 实验发现, 应力诱发马氏体相变的阈值随着测试温度升高成线性关系。测试温度越高, 应力阈值就越高。Karaman 等<sup>[62]</sup>研究了温度场、磁场耦合作用下 Ni-Mn-Ga 单晶相变超弹性行为, 发现磁场使应力诱发马氏体相变阈值提高。

相变超弹性的本质是应力诱发可逆的马氏体相变。一些学者通过应力-应变测试,在  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  预马氏体 (Pre-Martensite, PM) 相中发现两阶段超弹性行为<sup>[62-63]</sup>。日本大阪大学 (Osaka University) Kakeshita 课题组发现在应力作用下,该合金在预马氏体相与 5 层调制马氏体相之间存在一个未知结构的 X 相<sup>[63-64]</sup>。本课题组<sup>[65]</sup>基于同步辐射高能 X 射线漫散射技术,通过构建三维倒易空间特征斑点漫散射分布,原位研究了  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶预马氏体相包括调制畴结构在内的晶体结构随单轴载荷的演化,发现调制畴择优再取向导致预马氏体相超弹性行为的机制,揭示两阶段变形机制分别为单轴压应力诱使预马氏体调制畴择优再取向 (即 X 相) 和择优取向的预马

氏体调制畴向无公度 5 层调制马氏体相的相变, 如图 6 所示。



高能 X 射线漫散射研究 Ni-Mn-Ga 合金超弹行为的三维  
倒易空间特征斑点分布图

Fig. 6 Distribution diagram of three-dimensional reciprocal space characteristic spots for super-elasticity behaviours of Ni-Mn-Ga studied by high-energy X-ray diffuse scattering

## 2.6 新成分新工艺研究

Ni-Mn-Ga 三元合金的系统研究取得了丰硕的成果。在三元块体多晶和单晶的基础上,人们寻求第四元素掺杂等新成分和新加工工艺以改善其功能行为以及力学性能,开发新的物理潜能。三元 Ni-Mn-Ga 合金,通过调节成分配比,其居里温度最高只能达到 370 K 左右<sup>[17]</sup>。提高居里温度,对制备高温磁控记忆合金,增加饱和磁化强度,增加磁晶各向异性能至关重要。人们分别研究了 Fe, Cu, Co, 稀土 Ti 等元素掺杂对材料晶体结构,相转变温度,磁性能等影响。吴光恒课题组<sup>[66]</sup>发现用少量 Fe 元素替代 Mn,可以增强磁交互作用,提高居里温度,降低马氏体转变温度。并且,该课题组<sup>[67]</sup>在 Ni-Mn-Fe-Ga 薄带中发现反常霍尔效应。Glavatsky 等<sup>[68]</sup>在 Ni-Mn-Ga-Cu 单晶中获得了 4% 磁感生应变。蒋成保课题组<sup>[69]</sup>通过选取合适的元素配比,成功制备出马氏体相为顺磁性,母相为铁磁性的 Ni-Mn-Ga-Cu 合金。本课题组<sup>[70]</sup>发现适当掺杂 Co 元素可以提高合金居里温度,改善合金力学性能。吴光恒课题组<sup>[71]</sup>在 Co 掺杂 Ni-Mn-Ga 合金中发现由磁场驱动的可逆马氏体相变。蔡伟课题组<sup>[72]</sup>研究了稀土 Dy 元素对合金的影响,发现 Dy 元素可以显著提高合金的马氏体相变温度, Dy 掺杂对合金的晶体结构影响不大。该课题组<sup>[73]</sup>还研究了 Ti 掺杂对 Ni-Mn-Ga 合金机械性能的影响,发现 Ni<sub>3</sub>Ti 颗粒析出产生强化,提高了材料的断裂韧性。

对于 Ni-Mn-Ga 体系合金, 不仅制备了块状材料, 而且应用新工艺制备了薄带, 粉体颗粒, 纳米颗粒, 薄

膜, 多孔泡沫等。Rao 等<sup>[74]</sup>用快速凝固的方法制备出 Ni-Mn-Ga 合金薄带, 并对其在结构转变, 微观组织, 磁热等方面进行了研究。Solomon 等<sup>[75-76]</sup>以液氩、液氮为电介质用电火花腐蚀的方法, 制备了 Ni-Mn-Ga 微米级别球形颗粒。在液氩中制备的小球为实心, 液氮中制备的小球为空心。经过 973 K, 5 h 退火后, 颗粒展示出热弹马氏体相变特征。本课题组<sup>[77-78]</sup>利用高能球磨及后续退火的方法, 成功制备出 Ni-Mn-Ga 合金的纳米颗粒, 并通过高能 X 射线详细研究了纳米颗粒的相变特征。除了制备纳米/微米级颗粒以外, 国内和国外的学者使用 Si 衬底溅射和分子束外延生长的方法, 分别制备出 Ni-Mn-Ga 薄膜, 展示出良好的马氏体相变行为以及磁感生应变功能<sup>[79-81]</sup>。Dunand 等<sup>[82-83]</sup>在特殊工艺制备的孔洞多晶 Ni-Mn-Ga 中, 获得了 0.115% 的磁感生应变, 比相应的无孔洞多晶材料, 磁感生应变提高了近 50 倍。

### 3 Ni-Co-Mn-In 磁驱动相变合金

Ni-Mn-Ga 合金的磁感生应变功能主要由磁晶各向异性性能控制的马氏体孪晶变体磁场下择优取向所致。由此机制获得磁感生应变的应力输出较小, 约为 2 ~ 5 MPa<sup>[84]</sup>。近期日本东京大学 Kainuma 等<sup>[13]</sup>在 Ni-Co-Mn-In 合金体系中发现一种具有形状记忆功能和大输出

应力的新型磁驱动相变合金。该结果在《NATURE》杂志报道后, 引起广泛关注。报道显示: 在 8 T 磁场下 3 mm 形变单晶内可产生近 3% 的磁感生恢复应变。之后 Ni-Mn-X (X: In, Sn, Sb) 等系列磁驱动相变合金陆续被报道<sup>[85-87]</sup>。

以往研究的磁驱动相变合金材料(如 Ni-Mn-Ga 基合金系)的马氏体相为铁磁相, 其磁感生应变效应源自马氏体变体在磁场诱发下发生变体重组。外磁场诱发的马氏体变体重组, 即使试样达到饱和磁化强度, 其磁晶各向异性性能导致的磁感生应变的应力输出也仅有几个 MPa。与 Ni-Mn-Ga 基合金磁感生应变机理不同, Ni-Mn-X 基合金系, 尤其是加 Co 提高居里温度的合金产生的磁感生应变是通过磁场诱发从反铁磁(或顺磁)马氏体相转变成铁磁母相的逆马氏体相变产生的, 其理论应力输出可达 100 MPa。

本课题组<sup>[88-89]</sup>利用高能 XRD 技术, 原位研究多场(温度场, 磁场, 应力场)耦合作用下, Ni-Co-Mn-In 合金在晶体结构、微观结构等方面的演变, 实验证实, 275 K 时在该体系合金中 3 T 磁场强度, 可以诱发马氏体相向母相的转变, 并且彻去磁场后, 试样恢复母相状态, 如图 7 所示。这说明在 275 K 时, 磁场对 Ni-Co-Mn-In 合金可以诱发一个可逆的马氏体相-母相的转变。

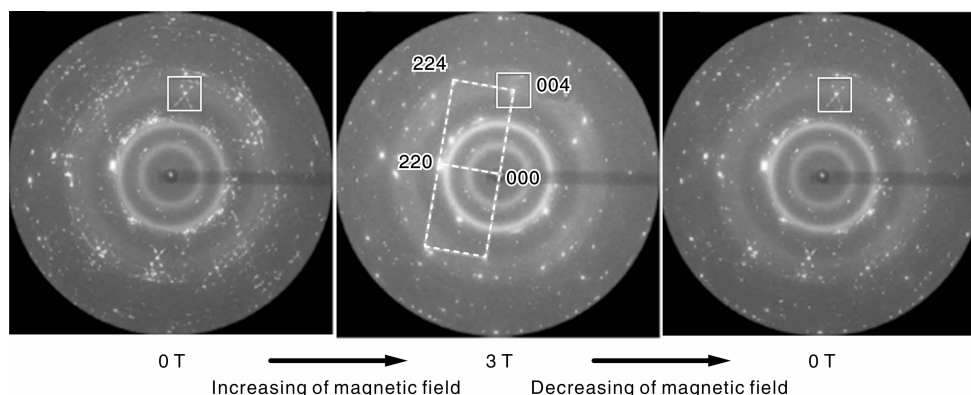


图 7 275 K 时  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$  块体多晶在不同磁场强度下母相和马氏体相的二维 XRD 花样

Fig. 7 XRD patterns of the parent austenite phase and the martensite in the polycrystalline  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$  alloy collected at 275 K

Kainuma 等<sup>[13]</sup>通过理论计算指出, Ni-Co-Mn-In 合金中磁场诱发马氏体相到母相的逆马氏体相变过程中, 应力输出可达 100 MPa。我们<sup>[88-89]</sup>使用高能 X 射线原位研究 50 MPa 压应力状态下, 磁场诱发试样相变行为。

利用可放入到超导磁体内的加载台(图 8a)对 Ni-Co-Mn-In 多晶样品施加 50 MPa 的单轴压缩应力。275 K, 50 MPa 条件下 Ni-Co-Mn-In 多晶试样的 X 射线二维衍射花样随磁场强度变化如图 8 所示。从图中可以看出, 5 T 磁场强度可以完全诱发马氏体相向母相的转变。所

需磁场值比无压缩应力时的 3 T 提高了 2 T, 这说明单轴压应力使磁场诱发逆马氏体相变的阈值提高了。从另一个角度来说, 外加应力使马氏体相更加稳定。将磁场降低到 0 T, 试样又从母相转变为马氏体相。这说明, 在 50 MPa 压应力作用下, 通过施加磁场依然可以获得可逆的相变。

由温度控制的马氏体相变所产生的马氏体变体内部存在一些不可调和的弹性应力。这些弹性应力来自不同变体族间的相互作用。因此需要一个平衡应力, 使各个

变体达到自洽稳定状态。我们发现, Ni-Co-Mn-In 合金中一个新的微观“训练”机制, 即通过在奥氏体转变开始温

度以下一定温度范围内, 反复升降磁场, 可减少马氏体变体间微观应力, 以获得自洽稳定的马氏体状态<sup>[88-89]</sup>。

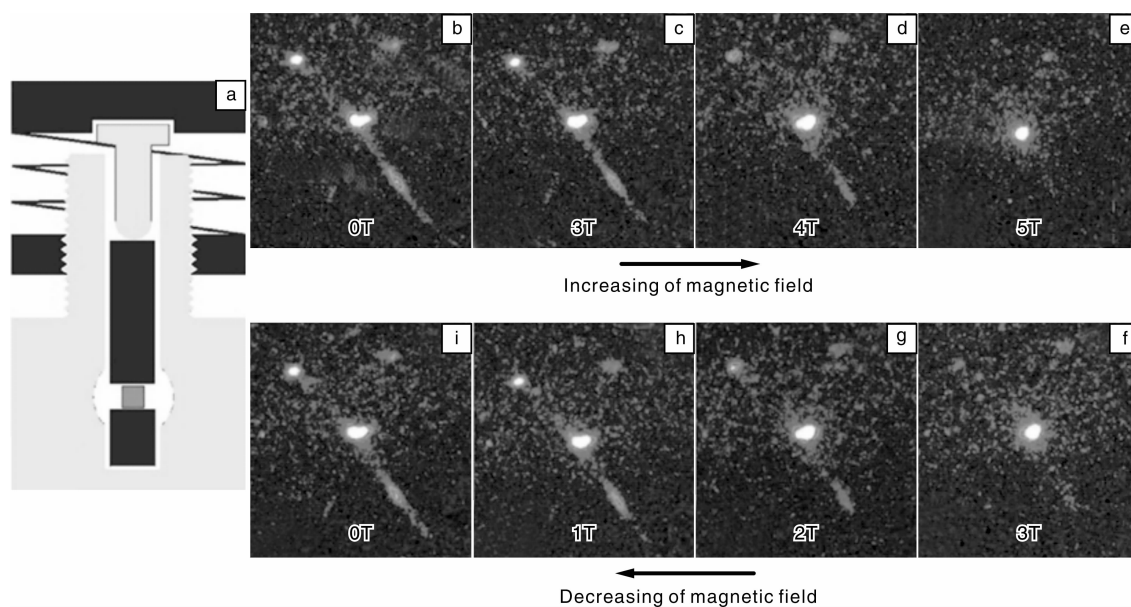


图8 布置在超导磁体内部的压缩装置示意图(a)和275 K时 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ 块体多晶在50 MPa单轴压缩应力作用下施加不同磁场强度时的二维XRD花样(b~i)

Fig. 8 Schematic illustration of the loading device aligned in a superconducting magnet (a) and XRD patterns in the polycrystalline  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$  alloy collected at 275 K with a uniaxial compression stress of 50 MPa (b~i)

#### 4 反铁磁体磁驱功能行为

在磁驱动相变合金中发现磁感生应变, 因其具有作为智能材料的潜在应用价值而被广泛关注。获得磁感生应变有两种众所周知的机制。一种是铁磁马氏体变体在磁场驱动下择优取向, 如 Ni-Mn-Ga<sup>[10-11]</sup>, 或 Fe-Pd<sup>[90]</sup>; 另一种是磁场诱发从反铁磁(或顺磁)相向铁磁相转变的(逆)马氏体相变, 如 Co-Ni-Al<sup>[91]</sup>, 或 Ni-Co-Mn-In<sup>[13,88]</sup>。

铁磁体本身具有大的磁化系数, 一个小的磁场就能产生较大的磁晶各向异性。而反铁磁体的磁化系数很小, 小到可以跟塑料或者纸相比<sup>[92-93]</sup>。虽然反铁磁体的磁化系数相对较低, 但是通过X射线成像法在 $\text{KNiF}_3$ 和 $\text{KCoF}_3$ 反铁磁化合物中, 观察到磁场可引起磁畴界(Magnetic Domain Wall)的移动<sup>[94]</sup>。Lavrov等<sup>[92]</sup>使用光学显微镜在经典高温超导体 $\text{LaSrCuO}$ 中发现14 T磁场可以使反铁磁孪晶界移动, 并且通过XRD获得的晶格参数计算出磁场可以使试样沿特定方向收缩约1%。徐祖耀课题组<sup>[95]</sup>在 $\text{Mn-Fe-Cu}$ 反铁磁多晶中测试出1.6%的磁感生应变, 并将其归因于磁场诱发孪晶界的移动。日本大阪大学Kakeshita等<sup>[96]</sup>使用光学显微镜直接观察到磁场可诱使CoO反铁磁变体重新排布。磁场诱发孪

晶界的移动使磁场占优的反铁磁孪晶以消耗其它孪晶为代价优先长大, 因而产生宏观磁感生应变。本课题组<sup>[97]</sup>应用同步辐射高能XRD原位实验方法, 在CoO反铁磁单晶中发现强磁场作用下易磁化轴平行于磁场方向的马氏体变体体积减小, 揭示了磁场诱导反铁磁马氏体变体重新排布的晶体学规律。

#### 5 结 语

虽然各国科学家在磁驱动相变合金材料领域开展相关研究已经多年, 取得了很多令人鼓舞的研究成果, 但目前磁驱动相变合金材料应用和发展遭遇了两个瓶颈: ①利用变体选择机理捕获应变的Ni-Mn-Ga材料体系输出应力只有2~5 MPa, 能量密度与Terfenol-D材料相比并无明显优势; ②磁驱动相变应变输出的能量密度虽高, 但所需磁场偏高, 致使这类材料目前难以付诸实用。

最近西安交通大学任晓兵课题组通过跨学科对比研究, 从实验上发现基于铁电、铁磁和铁电物理机制的智能材料, 如压电陶瓷、磁致伸缩材料、形状记忆合金等, 不仅在序参量层次是平行的, 而且在畴结构到宏观性能等各个层次上也是平行的, 表明具有共同的物理基础。由此提出基于准同型相界(MPB)结构失稳和铁性玻

璃这一共同物理基础的先进智能材料设计理念。

我们认为,今后磁驱动相变合金材料的研究主攻方向为:在磁性 MPB 和马氏体 MPB 相互耦合,自旋玻璃和应变玻璃相互耦合的新物理环境中,通过探索多场作用下由于热力学失稳所带来的晶体结构、应变畴及磁畴的演化规律,认识晶格和各种微结构单元与材料宏观性能的相互关联性,实现材料的优化设计和性能提高。

## 参考文献 References

- [1] Buehler W J, Gilfrich J V, Wiley R C. Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys Near Composition TiNi[J]. *J Appl Phys*, 1963, 34(5): 1 475 – 1 477.
- [2] [http://www.sic.cas.cn/kxcb/kpwz/200908/t20090827\\_2448726.html](http://www.sic.cas.cn/kxcb/kpwz/200908/t20090827_2448726.html), 形状记忆合金——“永不忘本”的神奇功能材料, 中国科学院上海硅酸盐研究所.
- [3] Yang Dazhi(杨大智). *Intelligent Materials and System*(智能材料与智能系统)[M], Tianjin: Tianjin University Press, 2000, 104 – 140.
- [4] Chang L C, Read T A. The Gold-Cadmium Beta Phase[J]. *Trans AIME*, 1951, 189: 47 – 52.
- [5] Lee I C, Chung I S. The Origin of Reverse Shape Memory Effect in a Cu-Zn-Al Alloy[J]. *Scr Metall*, 1989, 23(2): 161 – 166.
- [6] Clark A E. *Ferromagnetic Materials*[M]. Amsterdam: North-Holland, 1981.
- [7] Gao Zhiyong(高智勇), Wang Zhong(王 中), Zheng Yufeng(郑玉峰), et al. 磁性形状记忆材料 Ni-Mn-Ga 研究现状[J]. *Functional Materials*(功能材料), 2001, 32(1): 22 – 26.
- [8] Ullakko K, Huang J K, Kokorin V V, et al. Magnetically Controlled Shape Memory Effect in Ni<sub>2</sub>MnGa intermetallics[J]. *Scr Mater*, 1997, 36(10): 1 133 – 1 138.
- [9] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, et al. Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni<sub>2</sub>MnGa Single Crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(13): 1 966 – 1 968.
- [10] 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.
- [11] 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): 1 746 – 1 748.
- [12] Wang W H, Wu G H, Chen J L, et al. Intermartensitic Transformation and Magnetic-Field-Induced Strain in Ni<sub>52</sub>Mn<sub>24.5</sub>Ga<sub>23.5</sub> Single Crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(8): 1 148 – 1 150.
- [13] Kainuma R, Imano Y, Ito W, et al. Magnetic-Field-Induced Shape Recovery by Reverse Phase Transformation[J]. *Nature (London)*, 2006, 439(7079): 957 – 960.
- [14] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics (Seventh Edition)* [M]. United States: John Wiley and Sons, Inc, 1996, 415 – 484.
- [15] Lanska N, Söderberg O, Sozinov A, et al. Composition and Temperature Dependence of the Crystal Structure of Ni-Mn-Ga Alloys[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(12): 8 074 – 8 078.
- [16] Albertini F, Pareti L, Paoluzi A, et al. Composition and Temperature Dependence of the Magnetocrystalline Anisotropy in Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1+y</sub>Ga<sub>1+z</sub>(x+y+z=0) Heusler Alloys[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(21): 4 032 – 4 034.
- [17] Jin X, Marioni M, Bono D, et al. Empirical Mapping of Ni-Mn-Ga Properties with Composition and Valence Electron Concentration[J]. *J Appl Phys*, 2002, 91(10): 8 222 – 8 224.
- [18] Chernenko V A, Cesari E, Kokorin V V, et al. The Development of New Ferromagnetic Shape-Memory Alloys in Ni-Mn-Ga System[J]. *Scr Metall Mater*, 1995, 33(8): 1 239 – 1 244.
- [19] Vasil'ev A N, Bozhko A D, Khovailo V V, et al. Structural and Magnetic Phase Transitions in Shape-Memory Alloys Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(2): 1 113 – 1 120.
- [20] Ullakko K, Ezer Y, Sozinov A, et al. Magnetic-Field-Induced Strains in Polycrystalline Ni-Mn-Ga at Room Temperature[J]. *Scr Mater*, 2001, 44(3): 475 – 480.
- [21] Chernenko V A. Compositional Instability of Beta-Phase in Ni-Mn-Ga alloys[J]. *Scr Mater*, 1999, 40(5): 523 – 527.
- [22] Brown P J, Crangle J, Kanomata T, et al. The Crystal Structure and Phase Transitions of the Magnetic Shape Memory Compound Ni<sub>2</sub>MnGa[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14(43): 10 159 – 10 171.
- [23] Jiang C B, Muhammad Y, Deng L F, et al. Composition Dependence on the Martensitic Structures of the Mn-rich NiMnGa Alloys[J]. *Acta Mater*, 2004, 52(9): 2 779 – 2 785.
- [24] Wu S K, Yang S T. Effect of Composition on Transformation Temperatures of Ni-Mn-Ga Shape Memory Alloys[J]. *Mat Lett*, 2003, 57(26–27): 4 291 – 4 296.
- [25] Takeuchi I, Famodu O O, Read J C, et al. The identification of Novel Compositions of Ferromagnetic Shape-Memory Alloys Using Composition Spreads[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(3): 180 – 184.
- [26] Cong D Y, Wang Y D, Zetterström P, et al. Crystal Structures and Textures of Hot Forged Ni<sub>48</sub>Mn<sub>30</sub>Ga<sub>22</sub> Alloy Investigated by Neutron Diffraction Technique[J]. *Mater Sci Tech*, 2005, 21(12): 1 412 – 1 416.
- [27] Pons J, Chernenko V A, Santamarta R, et al. Crystal Structure of the Martensitic Phases in Ni-Mn-Ga Shape Memory Alloys[J]. *Acta Mater*, 2000, 48(12): 3 027 – 3 038.
- [28] Righi L, Albertini F, Pareti L, et al. Commensurate and Incommensurate “5M” Modulated Crystal Structures in Ni-Mn-Ga Martensitic Phases[J]. *Acta Mater*, 2007, 55(15): 5 237 – 5 245.
- [29] Cong D Y, Zetterström P, Wang Y D, et al. Crystal Structure



- and Phase Transformation in the  $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$  Shape Memory Alloy from 20 K to 473 K[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(11): 111 906(1-3).
- [30] Ge Y, Jiang H, Sozinov A, *et al.* Crystal Structure and Macrotwin Interface of Five-Layered Martensite in Ni-Mn-Ga Magnetic Shape Memory alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 438-440: 961-964.
- [31] Richard M, Feuchtwanger J, Schlagel D, *et al.* Crystal Structure and Transformation Behavior of Ni-Mn-Ga Martensites[J]. *Scr Mater*, 2006, 54(10): 1 797-1 801.
- [32] Mogilyny G, Glavatsky I, Glavatska N, *et al.* Crystal Structure and Twinning in Martensite of  $\text{Ni}_{1.96}\text{Mn}_{1.18}\text{Ga}_{0.86}$  Magnetic Shape Memory alloy[J]. *Scr Mater*, 2003, 48(10): 1 427-1 432.
- [33] Wedel B, Suzuki M, Murakami Y, *et al.* Low Temperature Crystal Structure of Ni-Mn-Ga Alloys[J]. *J Alloys Comp*, 1999, 290(1-2): 137-143.
- [34] Shapiro S M, Larese J Z, Noda Y, *et al.* Neutron Scattering Study of Premartensitic Behavior in Ni-Al Alloys[J]. *Phys Rev Lett*, 1986, 57(25): 3 199-3 202.
- [35] Otsuka K, Ren X. Physical Metallurgy of Ti-Ni-Based Shape Memory Alloys[J]. *Prog Mater Sci*, 2005, 50(5): 511-678.
- [36] Maõosa L, Zarestky J, Lograsso T, *et al.* Lattice-Dynamical Study of the Premartensitic State of the Cu-Al-Be Alloys[J]. *Phys Rev B*, 1993, 48(21): 15 708-15 711.
- [37] Lloveras P, Castán T, Porta M, *et al.* Influence of Elastic Anisotropy on Structural Nanoscale Textures[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(16): 165 707(1-4).
- [38] Uijtewaal M A, Hickel T, Neugebauer J, *et al.* Understanding the Phase Transitions of the  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Magnetic Shape Memory System from First Principles[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(3): 035 702(1-4).
- [39] Planes A, Obradó E, González-Comas A, *et al.* Premartensitic Transition Driven by Magnetoelastic Interaction in bcc Ferromagnetic  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 79(20): 3 926-3 929.
- [40] Barandiaran J M, Chernenko V A, Lazpita P, *et al.* Magnetic Field Effect on Premartensitic Transition in Ni-Mn-Ga Alloys[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(5): 051 909(1-3).
- [41] Chernenko V A, Besseghini S, Kanomata T, *et al.* Effect of High Hydrostatic Pressure on Premartensitic Transition in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ [J]. *Scripta Mater*, 2006, 55(4): 303-306.
- [42] Opeil C P, Mihaila B, Schulze R K, *et al.* Combined Experimental and Theoretical Investigation of the Premartensitic Transition in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(16): 165 703(1-4).
- [43] Zheludev A, Shapiro S M, Wochner P, *et al.* Phonon Anomaly, Central Peak, and Microstructures in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ [J]. *Phys Rev B*, 1995, 51(17): 11 310-11 314.
- [44] Zheludev A, Shapiro S M, Wochner P, *et al.* Precursor Effects and Premartensitic Transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(21): 15 045-15 050.
- [45] Kokorin V V, Chernenko V A, Cesari E, *et al.* Pre-Martensitic State in Ni-Mn-Ga Alloys[J]. *J Phys: Condens Matter*, 1996, 8(35): 6 457-6 463.
- [46] Chernenko V A, Pons J, Segui C, *et al.* Premartensitic Phenomena and Other Phase Transformations in Ni-Mn-Ga Alloys Studied by Dynamical Mechanical Analysis and Electron Diffraction[J]. *Acta Mater*, 2002, 50(1): 53-60.
- [47] Fritsch G, Kokorin V V, Kempf A. Soft Modes in the  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Single-Crystals[J]. *J Phys: Condens Matter*, 1994, 6(8): L107-L110.
- [48] Ullakko K. Magnetically Controlled Shape Memory Alloys: A New Class of Actuator Materials[J]. *J Mater Eng Perform*, 1996, 5(3): 405-409.
- [49] Sozinov A, Likhachev A A, Ullakko K. Crystal Structures and Magnetic Anisotropy Properties of Ni-Mn-Ga Martensitic Phases with Giant Magnetic-Field-Induced Strain[J]. *IEEE Trans on Magnetics*, 2002, 38(5): 2 814-2 816.
- [50] Karaca H E, Karaman I, Basaran B, *et al.* The magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys-A New Actuation Mechanism with Large Work Output[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(7): 983-998.
- [51] O'Handley R C, Murray S J, Marioni M, *et al.* Phenomenology of Giant Magnetic-Field-Induced Strain in Ferromagnetic Shape-Memory Materials (Invited)[J]. *J Appl Phys*, 2000, 87(9): 4 712-4 717.
- [52] O'Handley R C. Model for Strain and Magnetization in Magnetic Shape-Memory Alloys[J]. *J Appl Phys*, 1998, 83(6): 3 263-3 270.
- [53] Aaltio I, Soderberg O, Ge Y L, *et al.* Twin Boundary Nucleation and Motion in Ni-Mn-Ga Magnetic Shape Memory Material with a Low Twinning Stress[J]. *Scr Mater*, 2010, 62(1): 9-12.
- [54] Straka L, Lanska N, Ullakko K, *et al.* Twin Microstructure Dependent Mechanical Response in Ni-Mn-Ga Single Crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(13), 131 903(1-3).
- [55] Straka L, Heczko O, Hanninen H. Activation of Magnetic Shape Memory Effect in Ni-Mn-Ga Alloys by Mechanical and Magnetic Treatment[J]. *Acta Mater*, 2008, 56(19), 5 492-5 499.
- [56] Chmielusz M, Chernenko V A, Knowlton W B, *et al.* Training, Constraints, and High-Cycle Magneto-Mechanical Properties of Ni-Mn-Ga Magnetic Shape-Memory Alloys[J]. *Eur Phys J Spec Top*, 2008, 158: 79-85.
- [57] Chmielusz M, Rolfs K, Wimpory R, *et al.* Effects of Surface Roughness and Training on the Twinning Stress of Ni-Mn-Ga Single Crystals[J]. *Acta Mater*, 2010, 58(11), 3 952-2 962.
- [58] Wang Y D, Brown D W, Choo H, *et al.* Experimental Evidence of Stress-Field-Induced Selection of Variants in Ni-Mn-Ga Ferro-

- magnetic Shape-Memory Alloys [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75 (17): 174 404 (1–5).
- [59] Nie Z H, Peng R L, Johansson S, *et al.* The Direct Evidence of Detwinning in Polycrystalline Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys during Deformation[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104 (10): 103 519 (1–5).
- [60] Martynov V V, Kokorin V V. The Crystal Structure of Thermally- and Stress-Induced Martensites in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Single Crystals[J]. *J Phys III France*, 1992, 2(5): 739–749.
- [61] Chernenko V A, L'vov V, Pons J, *et al.* Superelasticity in High-Temperature Ni-Mn-Ga Alloys[J]. *J Appl Phys*, 2003, 93(5): 2 394–2 399.
- [62] Karaman I, Karaca H E, Basaran B, *et al.* Stress-Assisted Reversible Magnetic Field-Induced Phase Transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Magnetic Shape Memory Alloys[J]. *Scr Mater*, 2006, 55(4): 403–406.
- [63] Kim J, Fukuda T, Kakeshita T. A New Phase Induced in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  by Uniaxial Stress[J]. *Scripta Mater*, 2006, 54(4): 585–588.
- [64] Kushida H, Terai T, Fukuda T, *et al.* Neutron Diffraction Study on Stress-Induced X-Phase in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [J]. *Scripta Mater*, 2009, 60(4): 248–250.
- [65] Nie Z H, Ren Y, Wang Y D, *et al.* Strain-Induced Dimensionality Crossover and Associated Pseudoelasticity in the Premartensitic Phase of the  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(17): 171 905 (1–3).
- [66] Wu G H, Wang W H, Chen J L, *et al.* Magnetic Properties and Shape Memory of Fe-Doped  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  Single Crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(4): 634–636.
- [67] Zhu Z Y, Or S W, Wu G H. Anomalous Hall Effect in Quaternary Heusler-Type  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17}\text{Fe}_8\text{Ga}_{25}$  Melt-Spun Ribbons [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(3): 032 503 (1–3).
- [68] Glavatsky I, Glavatska N, Dobrinsky A, *et al.* Crystal Structure and High-Temperature Magnetoplasticity in the New Ni-Mn-Ga-Cu Magnetic Shape Memory Alloys[J]. *Scr Mater*, 2007, 56 (7): 565–568.
- [69] Jiang C B, Wang J M, Li P P, *et al.* Search for Transformation from Paramagnetic Martensite to Ferromagnetic Austenite: NiMn-GaCu Alloys[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(1): 012 501 (1–3).
- [70] Cong D Y, Wang S, Wang Y D, *et al.* Martensitic and Magnetic Transformation in the Ni-Mn-Ga-Co Ferromagnetic Shape Memory Alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2008, 473(1–2): 213–218.
- [71] Yu S Y, Cao Z X, Ma L. Realization of Magnetic Field-Induced Reversible Martensitic Transformation in NiCoMnGa Alloys[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(10): 102 507 (1–3).
- [72] Gao L, Gao Z Y, Cai W, *et al.* Effect of Rare Earth Dy Addition on Microstructure and Martensitic Transformation of Polycrystalline  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21-x}\text{Dy}_x$  Ferromagnetic Shape Memory Alloys [J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 438–440: 1 077–1 080.
- [73] Gao Z Y, Dong G F, Cai W, *et al.* Martensitic Transformation and Mechanical Properties in an Aged Ni-Mn-Ga-Ti Ferromagnetic Shape Memory Alloy[J]. *J Alloys Comp*, 2009, 481(1–2): 44–47.
- [74] Rao N V R, Gopalan R, Chandrasekaran V. Microstructure, Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect in Melt-Spun Ni-Mn-Ga Ribbons[J]. *J Alloys Comp*, 2009, 478(1/2): 59–62.
- [75] Solomon V C, Hong J I, Tang Y. Electron Microscopy Study of Spark-Eroded Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape-Memory Alloy Particles[J]. *Scr Mater*, 2007, 56(7): 593–596.
- [76] Solomon V C, Smith D J, Tang Y, *et al.* Microstructural Characterization of the Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy Powders[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(11): 6 954–6 956.
- [77] Wang Y D, Ren Y, Nie Z H, *et al.* Structural Transition of Ferromagnetic  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Nanoparticles[J]. *J Appl Phys*, 2007, 101 (6): 063 530 (1–6).
- [78] Liu D M, Nie Z H, Liu Y D, *et al.* New Sequences of phase Transition in Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Nanoparticles[J]. *Metall Mater Trans A*, 2008, 39A(2): 466–469.
- [79] Patil S I, Tan D, Lofland S E, *et al.* Ferromagnetic Resonance in Ni-Mn-Ga Films[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(7): 1 279–1 281.
- [80] Tello P G, Castano F J, O'Handley R C, *et al.* Ni-Mn-Ga Thin Films Produced by Pulsed Laser Deposition[J]. *J Appl Phys*, 2002, 91(10): 8 234–8 236.
- [81] Dong J W, Xie J Q, Lu J, *et al.* Shape Memory and Ferromagnetic Shape Memory Effects in Single-Crystal  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Thin Films[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(5): 2 593–2 600.
- [82] Boonyongmaneerat Y, Chmielus M, Dunand D C, *et al.* Increasing Magnetoplasticity in Polycrystalline Ni-Mn-Ga by Reducing Internal Constraints through Porosity[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(24): 247 201 (1–4).
- [83] Chmielus M, Zhang X X, Witherspoon C, *et al.* Giant Magnetic-Field-Induced Strains in Polycrystalline Ni-Mn-Ga Foams [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(11): 863–866.
- [84] Karaca H E, Karaman I, Basaran B, *et al.* Magnetic Field and Stress Induced Martensite Reorientation in NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy Single Crystals[J]. *Acta Mater*, 2006, 54 (1): 233–245.
- [85] Kainuma R, Imano Y, Ito W, *et al.* Metamagnetic Shape Memory Effect in a Heusler-Type  $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  Polycrystalline Alloy [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(19): 192 513 (1–3).
- [86] Oikawa K, Ito W, Imano Y, *et al.* Effect of Magnetic Field on Martensitic Transition of  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$  Heusler Alloy[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(12): 122 507 (1–3).
- [87] Koyama K, Watanabe K, Kanomata T, *et al.* Observation of Field-Induced Reverse Transformation in Ferromagnetic Shape Memory Alloy  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$  [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88

- (13): 132 505(1-3).
- [88] Wang Y D, Ren Y, Huang E W, *et al.* Direct Evidence on Magnetic-Field-Induced Phase Transition in a NiCoMnIn Ferromagnetic Shape Memory Alloy under a Stress Field[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(10): 101 917(1-3).
- [89] Wang Y D, Huang E W, Ren Y, *et al.* In Situ High-Energy X-Ray Studies of Magnetic-Field-Induced Phase Transition in a Ferromagnetic Shape Memory Ni-Co-Mn-In Alloy[J]. *Acta Mater*, 2008, 56(4): 913-923.
- [90] Yamamoto T, Taya M. Reversible Strain Induced by Martensite Variant Rearrangement under Magnetic Field and Mechanical Loading of Fe-Pd Single Crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(25): 251 905(1-3).
- [91] Oikawa K, Wulff L, Iijima T, *et al.* Promising Ferromagnetic Ni-Co-Al Shape Memory Alloy System[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(20): 3 290-3 292.
- [92] Lavrov A N, Komiya S, Ando Y. Antiferromagnets-Magnetic Shape-Memory Effects in a Crystal[J]. *Nature (London)*, 2002, 418(6896): 385-386.
- [93] Lavrov A N, Ando Y, Komiya S, *et al.* Unusual Magnetic Susceptibility Anisotropy in Untwinned  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  Single Crystals in the Lightly Doped Region[J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(1): 017 007(1-4).
- [94] Safa M, Tanner B K. Antiferromagnetic Domain Wall Motion in  $\text{KNiF}_3$  and  $\text{KCoF}_3$  Observed by X-Ray Synchrotron Topography[J]. *Phil Mag B*, 1978, 37(6): 739-750.
- [95] Zhang J H, Peng W Y, Hsu T H. The Magnetic Field Induced Strain Without Prestress and with stress in a Polycrystalline Mn-Fe-Cu Antiferromagnetic Alloy[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(12): 122 510(1-3).
- [96] Kakeshita T, Terai T, Fukuda T. Giant Strain Associated with Microstructure Control by Magnetic Field in Fe-31.2Pd, CoO and  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  [J]. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321(7): 769-772.
- [97] Nie Z H, Ren Y, Terai T, *et al.* Evidence for Preferential Rearrangements of Martensite Variants by Magnetic Field in the Antiferromagnetic CoO Crystal[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(5): 051 914(1-3).

## 全球首例大功率 LED 应用尼龙导热材料

灯具散热系统一直以来都以铝作为材料。塑料由于导热系数很小，不能满足散热要求，所以不能用在 LED 散热领域。

目前，帝斯曼公司推出的新型导热塑料在保持一般塑料材料的优点基础上，增加了它的导热系数，使其导热系数达到一般塑料的 10~50 倍。

在飞利浦和帝斯曼的共同努力下，飞利浦 MASTER LED MR16 新式灯具成为了全球首例大功率 LED 应用，其铝质外壳被一种具有热传导性能的塑料 Stanyl TC 所取代。

Stanyl 还具有提高设计的灵活性，产品的耐久性，以及减轻产品重量等多方面优势。将来，这一可持续性解决方案将应用到飞利浦的整个 LED 新式灯具系列。

飞利浦 MASTER LED MR16 是一款 4 W 的 LED 灯，可取代当前流行的低压卤素灯。它的光输出量与 20 W 的卤素 MR16 灯相当，故其最重要的优势就是可以节约高达 80% 的能源，而且使用寿命比卤素灯长 40 倍。

金属材料虽然作为散热系统技术方面已经比较成熟，但是，仍然存在一些不足之处，塑料导热材料相对金属来说存在诸多优点，如质量轻、更加环保和安全、提高设计自由度、加工方便、效率更高、启动系统简化等。

(来源：OFweek 半导体照明网)