

热点追踪

【编者按】近年来，磁驱动多功能合金作为一种新型功能材料应运而生。该合金能够在磁场作用下发生马氏体变体再取向或者奥氏体与马氏体之间的转变从而产生磁致形状记忆效应、磁热效应、磁阻效应、磁热传导效应、弹热效应、交换偏置效应、超弹性等多功能特性。磁驱动多功能合金将传统形状记忆合金与磁致伸缩材料的优点集于一身，既具有大的输出特性也具有高的响应频率，方便易控，作为传感和驱动材料在航空、航天、国防、能源、生物医学等领域具有广阔的应用空间。本刊特邀北京科技大学王沿东教授课题组(以下简称课题组)就几种典型的磁驱动多功能合金体系进行论述，与国内同行就该领域的最新研究进展分享交流。

新型磁驱动多功能合金的材料设计与高性能化

从道永，张清华，王子龙，黄 炼，王沿东

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室，北京，100083)

随着科学技术的发展，人们对高性能功能材料的需求日益增长。与传统结构材料不同，功能材料的物理化学性能对诸如温度、磁场、应力、电场等非常敏感，并能够对外界环境变化做出精确反应。作为一种重要的功能材料，形状记忆合金能够在温度或应力场的驱动下发生热弹性可逆马氏体相变从而产生形状记忆效应或超弹性。

磁驱动多功能合金兼具了形状记忆材料的晶体相变特征和强磁材料的磁化行为，在基本科学问题和实际应用两方面的研究内容都相当丰富。磁驱动多功能合金的高性能化是其走向应用的必经之路。如何通过材料设计优化，提高磁驱动多功能合金的综合性能已成为世界范围内材料和凝聚态物理领域的研究热点。由于不同合金体系的驱动机制和材料特性不同，各体系的材料设计方法也不尽相同。

Ni-Fe-Ga 合金体系 Ni-Fe-Ga 磁驱动形状记忆合金是一种集磁控形状记忆和磁场诱发应变于一体的新型智能材料，该合金具有磁晶各向异性大和热加工性能优异等优点，具有广阔的工程应用前景，有望成为首选的驱动器材料。课题组通过 Co 掺杂 Ni-Fe-Ga 合金改变其微观结构和相变行为，进而得到优异的力学性能和磁性能。对 $\text{Ni}_{55-x}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_x$ 磁驱动形状记忆合金体系研究发现，Co 含量的微小改变会使材料的晶体结构、微结构、马氏体相变行为和力学性能发生巨大的变化。

图 1 给出了 $\text{Ni}_{48.7}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_{5.7}$ ($\text{Co}_{5.7}$) 和 $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ (Co_6) 合金晶体结构随温度的演化过程。 $\text{Co}_{5.7}$ 合金在室温下为立方 L_{21} 结构(图 1a)，在 210 K 时发生马氏体相变生成四方非调制(NM)马氏体结构(图 1b)，且随温度的继续降低结构不再发生转变(图 1c)。而 Co_6 合金在室温下是立方 L_{21} 结构奥氏体和预马氏体(PM)相共存

(图 1d)，PM 相的含量随温度的降低而增多，在 190 K 时发生新的相变，即 L_{21} 结构奥氏体向 NM 马氏体转变和 PM 向七层调制(7M)马氏体转变。在该温度下，PM、NM 马氏体和 7M 马氏体三相共存(图 1e)。同时 PM 向 7M 马氏体转变具有时间效应，在 170 K 时 PM 完全转变为 7M 马氏体，在该温度下 NM 马氏体和 7M 马氏体两种马氏体结构共存(图 1f)。

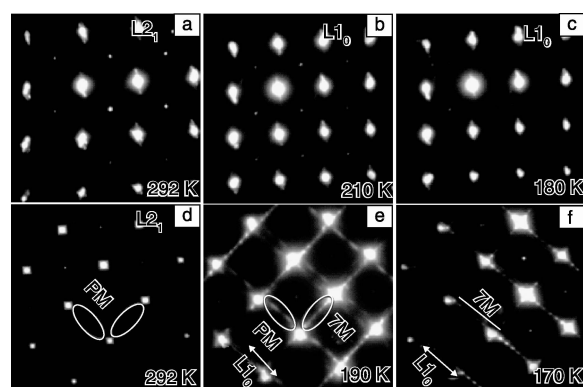


图 1 $\text{Ni}_{48.7}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_{5.7}$ (a ~ c) 和 $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ (d ~ f) 合金晶体结构随温度的变化

Fig. 1 Effect of temperature on crystal structure for $\text{Ni}_{48.7}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_{5.7}$ (a ~ c) and $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ (d ~ f)

图 2 给出了 $\text{Co}_{5.7}$ 和 Co_6 单晶在不同温度下沿 $[111]$ 方向压缩的应力应变曲线和临界应力随温度的变化。 $\text{Co}_{5.7}$ 和 Co_6 都在 243 K 时具有最小的退孪晶应力，但由于晶体结构不同导致两个成分单晶的退孪晶应力相差较大。具有单一马氏体结构的 $\text{Co}_{5.7}$ 在 243 K 时的临界应力为 20 MPa，而具有多重马氏体结构的 Co_6 在 243 K 时的

临界应力仅为 5.5 MPa。通过引入多重马氏体结构降低退孪晶临界应力,为设计在低磁场下获得大输出应变的合金提供了新的思路。

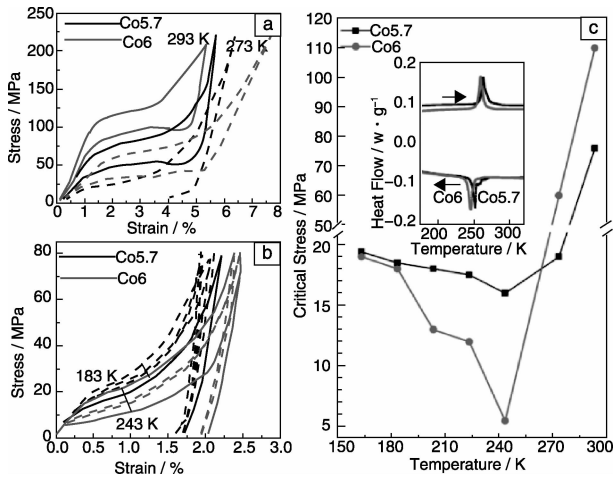


图2 $\text{Ni}_{55-x}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_x$ 单晶不同温度下沿[111]方向的压缩应力应变曲线(a, b)和退孪晶临界应力随温度的变化(c)
Fig. 2 Compressive stress-strain curves (a, b) and effect of temperature on critical stress for single crystal $\text{Ni}_{55-x}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_x$ (c)

Mn-Co-Ge 合金体系 近年来,磁制冷技术因其制冷效率高、体积小和环境友好等优点受到越来越多的关

注。在 2015 年的 CES (International Consumer Electronics Show) 展会上,海尔公司首次展示了基于磁制冷技术的“无压缩机酒柜”。磁制冷的实现就是通过磁热材料在外加磁场驱动下磁结构发生改变,导致自身温度降低从而实现制冷效果。因此,研究开发具有优异磁热性能的材料就显得十分关键。 Mn-Co-Ge 基合金就是被广泛关注的一类磁热材料。由于满足化学计量比的 MnCoGe 合金在 420 K 发生马氏体相变(一级相变),而在 355 K 才发生磁性转变(二级相变),所以该合金的马氏体相变和磁性转变是分离的。课题组通过合金元素掺杂,有效降低了马氏体相变温度,成功实现了马氏体相变和磁性转变的耦合,使得晶体结构的变化和磁结构的变化在磁场驱动下同步发生,即发生一级磁-结构相变。已经开发的主要有 3 个合金体系:① Fe 替代 Mn 即 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoGe}$ 系列,② Fe 替代 Co 即 $\text{MnCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ 系列,③ Ga 替代 Ge 即 $\text{MnCoGe}_{1-x}\text{Ga}_x$ 系列。

由图 3a~c 所示的 3 个相图可以看出,合金元素的掺杂能够有效降低马氏体相变温度,而对奥氏体和马氏体的居里温度影响很小。通过精确控制合金元素的掺杂量,调控马氏体相变温度,使其最终落入由马氏体的居里温度(~ 355 K)和奥氏体的居里温度(~ 275 K)确定的温度窗口内(温度跨度 ~ 80 K),从而实现了由顺磁奥氏体向铁磁马氏体转变的一级磁-结构相变。同时,与

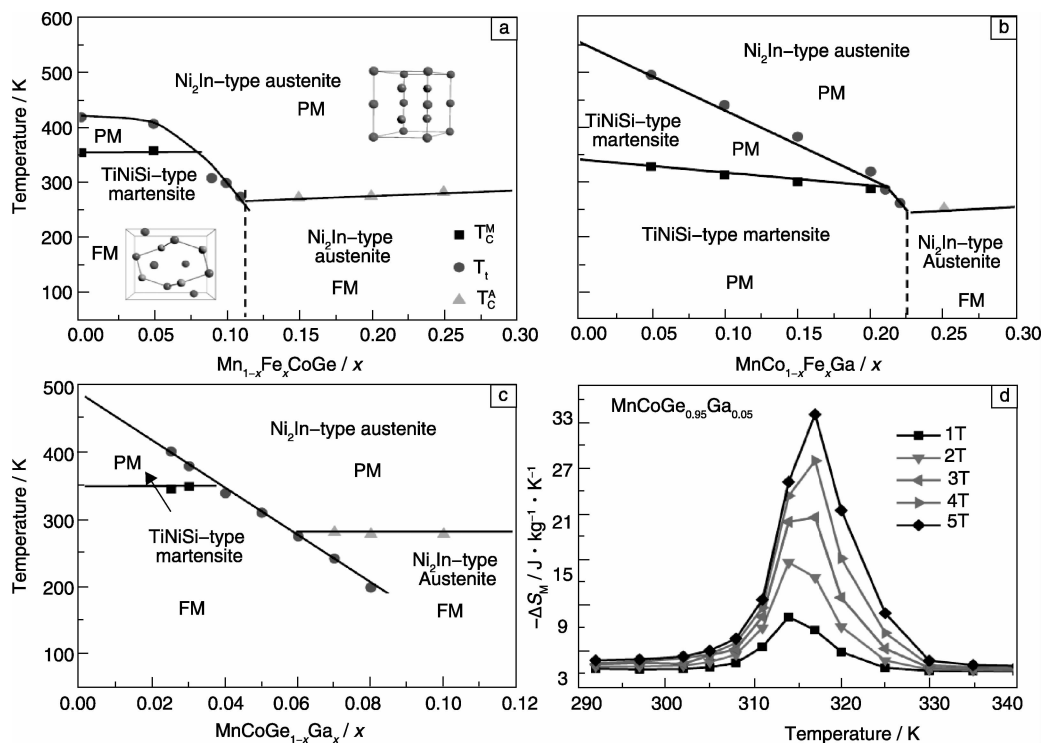


图3 Fe 替代 Mn (a)、Fe 替代 Co (b) 和 Ga 替代 Ge (c) 系列合金相图和 $\text{MnCoGe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ 合金的磁热性能(d)

Fig. 3 Phase diagrams of Fe substituted for Mn (a), Fe substituted for Co (b) and Ga substituted for Ge (c) series alloys and magneto-thermal properties (d) of $\text{MnCoGe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ alloy

Ni-(Co)-Mn-In、Ni-(Co)-Mn-Sn 等合金体系不同, Mn-Co-Ge 基合金在外加磁场作用下晶体结构的改变和磁结构的改变对磁熵变的贡献相互叠加, 更有利于大磁热效应的实现。其中, $\text{MnCoGe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ 合金的磁热性能最为优异, 在 5 T 外加磁场下其磁熵变值高达 $\Delta S_M = -34 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 如图 3d 所示。

Ni-Co-Mn-Sn 合金体系 Ni-Co-Mn-Sn 合金是一种新型的磁驱动多功能合金。其高温奥氏体相具有 L2_1 立方结构, 通常为铁磁态, 而低温马氏体相具有非常复杂的晶体结构(一般为调制单斜结构或非调制四方结构), 表现为弱磁行为。相变过程中晶体结构和磁结构同时发生变化, 即发生一级磁-结构相变。利用这种磁-结构相变可获得丰富的物理现象和多功能行为, 如巨磁阻效应、巨反磁热效应、磁热传导效应、弹热效应和形状记忆效应等。由于该类材料具有优异的磁热效应, 以及不含有毒元素且价格低廉, 近年来已成为材料研究的热点。然而, 狭窄的工作温度窗口使得该类材料在实际磁制冷应用中受到很大的局限, 拓宽此类材料的工作温度窗口具有重要意义。另外, 通过提高材料的磁制冷能力使材料获得较高的工作效率也非常必要。课题组基于磁场驱动相变原理, 通过对该材料进行设计, 在室温附近获得了中等大小的磁熵变($14.9 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)和高达 33 K 的工作温度窗口, 并最终获得了 Ni-Mn 基合金中最大的有效

磁制冷能力值($251 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$)。因此, 该合金在室温磁制冷方面的应用前景非常广。

图 4a 给出了 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ 合金在 0.01 T, 2 T, 4 T, 7 T 磁场下的热磁曲线。7 T 磁场下, 逆马氏体相变开始温度(A_s)降低了 57 K, 温度漂移高达 $\Delta A_s/\mu_0 \Delta H \approx 8.1 \text{ K/T}$ 。图 4b 为该合金在 100 K, 200 K, 240 K, 270 K, 350 K 温度下的等温磁化曲线。在 350 K 时, 样品高温相表现出典型的铁磁行为。当温度低于 A_s 时, 可观察到磁场诱发逆马氏体相变行为, 甚至在 100 K 时仍然能观察到磁场诱发不完全相变, 说明该合金具有优异的磁场驱动相变行为。为了评价该材料的磁热性能, 图 4c 给出了在逆马氏体相变温度附近的等温磁化曲线。通过利用 Maxwell 公式进行计算, 可获得如图 4d 所示的磁熵变随温度变化的曲线。由于施加磁场能够导致大的相变温度漂移, 5 T 磁场下在 288 ~ 265 K 温度范围内可观察到完全的磁场驱动相变。图 4d 所示的磁熵变随温度变化曲线对应的半高宽(亦即工作温度窗口)为 33 K, 最大磁熵变值为 $14.9 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由于利用 Maxwell 公式计算一级磁相变产生的磁熵变值时可能会导致过高的尖锐的磁熵变峰值, 我们通过 Clausius-Clapeyron 方程进行了验证, 其结果(图 4d 中空圆圈)与利用 Maxwell 公式计算得到的结果能够较好地吻合, 进一步证实了实验结果的可靠性。

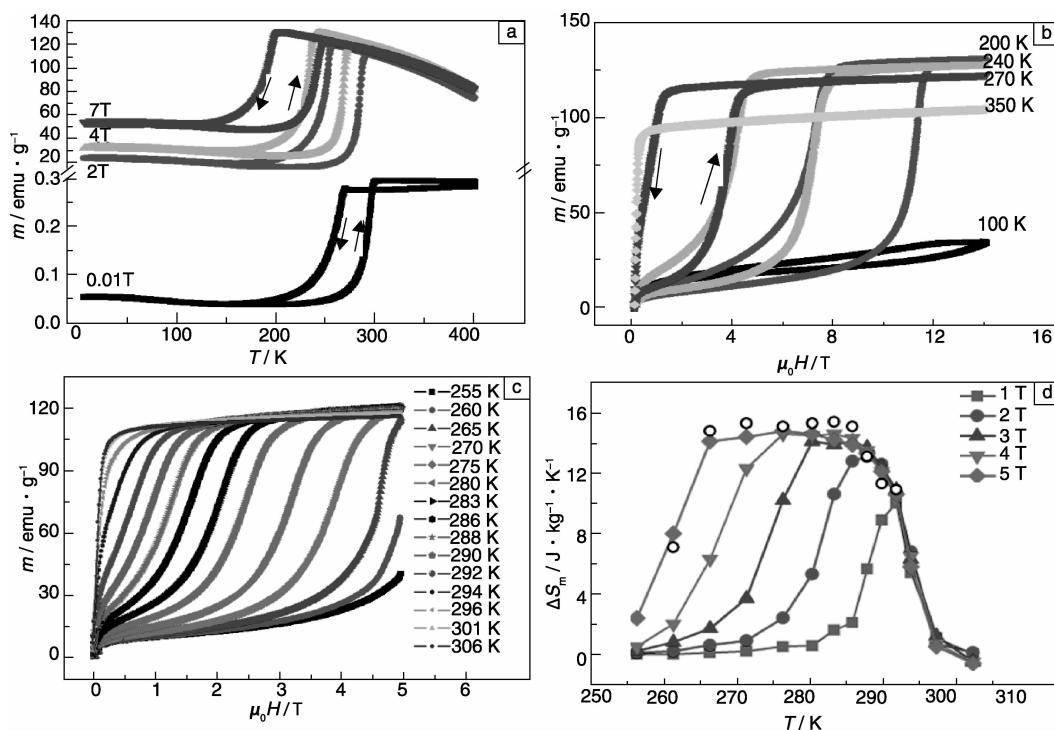


图 4 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ 合金在 0.01 T, 2 T, 4 T, 7 T 磁场下的磁热曲线(a); 100 K, 200 K, 240 K, 270 K, 350 K 下的等温磁化曲线(b); 逆马氏体相变温度附近的等温磁化曲线(c)和不同磁场下磁熵变随温度的变化曲线(d)

Fig. 4 Magneto-thermal curves under 0.01 T, 2 T, 4 T, 7 T magnetic field (a), isothermal magnetic curves at 100 K, 200 K, 240 K, 270 K, 350 K (b) and near reverse matensite transformation (c), magneto-entropy change curves under different magnetic field (d) for $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alloy

在实际应用中,磁制冷能力是评价某材料作为磁工质好坏的一个重要指标。通过对上述 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ 合金磁制冷能力计算,我们在 5 T 磁场下获得了 $432 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的磁制冷能力(见图 5a),这是目前所报道的 Ni-Mn 基合金中的最大值。考虑到材料作为磁工质在实际应用中需要不断地循环使用,由于滞后的原因会产生相应的制冷能力损失。因而更加合理的磁制冷

能力参数是有效磁制冷能力,即总的磁制冷能力值减去平均的磁滞损失值。由图 5b 可见,该 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ 合金的有效磁制冷能力在 5 T 磁场下高达 $251 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$,可以与高性能磁热材料 Gd-Si-Ge 和 La-Fe-Si 相媲美。因此,该材料非常适合于用作室温磁制冷工质。相关研究结果发表在 *Applied Physics Letters* (2014, 104: 132 407) 上。

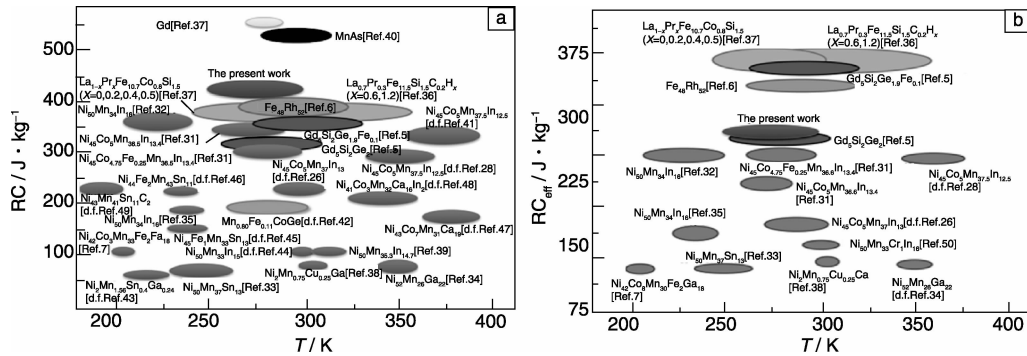


图 5 不同合金体系在 5 T 磁场下的磁制冷能力示意图(a)和有效磁制冷能力示意图(b)。图中“*The present work*”代表 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ 合金

Fig. 5 Schematic diagrams of magnetic cooling power under 5 T magnetic field (a) and effective magnetic cooling power (b) for different alloy systems, “*the present work*” representing $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alloy

(编辑 王 方)