

Fabrication and Property of CuAlMn / NiMnGa Temperature and Magnetic Field Multiple Apperceiving Composite

Ji-jie Wang^{1,2}, Zhi-nan Zhou¹, Li Zhang¹, Chun-zhong Liu^{1,2}, Yan-jing Wang¹, Da Jiang¹

¹School of Material Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, 110136, Shenyang, China

²Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 110016, Shenyang, China

Email: wangjijie@syiae.edu.cn

Abstract: CuAl₁₈Mn_{10.5}(at.%) shape memory alloys and NiMn₂₅Ga₂₂(at.%) magnetic shape memory alloys were combined by powder metallurgy, and temperature and magnetic field multiple apperceiving new type functional composite material was explored. After sinter and resolve treatment, most part of the composite is composed by the two independent patents phases and martensitic phases of the alloys. Some of the interface of the composite got diffusing reaction of the atoms between the two alloys, XRD result shows that some new phase such as Ni₃Al was obtained by diffusing reaction on the boundary. The shape memory effect (SME) induced by temperature and magnetic field reduce due to the volume fraction of the two alloy powder, and inter-stress brought during fabrication of the composite also consume SME by stress-induced martensite.

Keywords: CuAlMn shape memory alloys; NiMnGa magnetic shape memory alloys; powder metallurgy; magnetic property

CuAlMn/NiMnGa 热/磁感知复合材料制备工艺及性能

王继杰^{1,2}, 周志男¹, 张利¹, 刘春忠^{1,2}, 王艳晶¹, 姜姐¹

¹沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 沈阳, 中国 110136

²中国科学院金属研究所, 沈阳, 中国 110016

Email: wangjijie@syiae.edu.cn

摘要: 利用粉末冶金真空烧结工艺, 制备了热/磁控形状记忆合金功能复合材料。分析表明, 烧结后及固溶处理后, 复合材料基本保持各单相合金的母相和马氏体相。复合材料的部分界面发生原子的互扩散。XRD 结果表明, 扩散反应可能在界面处生成少量新相。新型功能复合材料既对温度感知又对磁性能感知, 即其仍然维持形状记忆合金效应, 同时又具有磁性能。但是复合材料的形状记忆合金效应和磁性能的降低与体积分数, 以及制备工艺造成的内应力诱发马氏体转变对形状记忆效应消耗有关。

关键词: CuAlMn 形状记忆合金, NiMnGa 铁磁形状记忆合金; 粉末冶金; 磁性能

1 引言

近年来, 将多种单一功能的材料进行复合而得到的功能复合材料得到了迅速的发展。功能复合材料由功能体、增强体和基体组成, 它把两种或多种功能材料复合起来, 通过改变复合结构的复合度, 联结型和对称性等复合参数, 大幅度地、定向地改变复合材料的物性张量组元的数值, 从而可对各种用途进行不同的组合实现最佳的配合, 获得最高的优值, 因而可将电、磁、超导、半导体、压电、阻尼、吸透波、膨胀、

摩擦、屏蔽、阻燃、吸声、隔热、化学传感等各种物理化学性能进行复合制成新型材料^[1,2]。

对温度具有感知和执行功能的具有热弹性马氏体可逆相变的形状记忆合金(SMA)已经被广泛研究和应用, 主要有 TiNi、Cu 基等^[3-5]。新型 Cu-Al-Mn 系形状记忆合金, 由于其良好的热稳定性和优良的力学性能受到研究者的关注。为了改善 CuAlZn 合金的塑性, 加入 Mn 取代 Zn, 开发出塑性好、记忆性能优于 CuAlZn 的新型记忆合金^[6,7]。

铁磁形状记忆合金在磁场作用下马氏体变体以迁动马氏体孪晶界面或马氏体一母相界面作再取向, 使

资助信息: 自然科学基金(50801047); 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室开放课题(2009007); 国家博士后基金 (46 批)

趋于与外磁场的易磁化方向一致，引起形状应变，取消外磁场将使形状回复。 Ni_2MnGa 合金是典型的铁磁形状记忆合金。目前的研究都是由该合金发展而来的。 Ni_2MnGa 合金的磁化强度随温度和磁场强度的变化，属于 Heusler 型，低温相为正方结构，具有磁各向异性，磁化强度依赖于磁场强度；高温相为立方结构，磁化强度不依赖外磁场强度，易于磁化，居里温度为 275K。 Ni_2MnGa 单晶在 77K 低温下的压缩应力—应变曲线表明，残余应变 4% 在加热时消失，显示形状记忆效应。这一特征的发现引起了众多研究者的极大兴趣。研究的结果显示，Heusler 型 Ni^2MnGa 合金是兼具有强磁性、形状记忆效应和大磁致伸缩效应等多种功能的新功能材料^[8,9]。

本文通过粉末冶金方法，对温度具有感知和执行功能的 Cu 基形状记忆合金和对磁场响应的 NiMnGa 铁磁形状记忆合金进行复合，尝试制备兼具热/磁感知和执行功能的复合材料，并探索研究该材料的组织演化行为以及制备工艺对其功能的影响。

2 实验

2.1 样品制备

实验采用电子天平，称量出适量的用于制备 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}(\text{at.}\%)$ 形状记忆合金和 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}(\text{at.}\%)$ 铁磁形状记忆合金材料的合金原料。分别用真空感应熔炼炉制备 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 母合金；用真空非自耗电弧熔炼炉制备 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 母合金。 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 合金在 $850^\circ\text{C}\times 15\text{min}+\text{WQ}$ （水淬）后固溶处理； $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 在 $920^\circ\text{C}\times 60\text{min}+\text{WQ}$ 后固溶处理，然后分别用 TAQ100 型示差热扫描（DSC）分析装置测定两合金的相变温度。 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 合金的相变温度分别为： $M_s = -25^\circ\text{C}$ ； $M_f = -54^\circ\text{C}$ ； $A_s = -20^\circ\text{C}$ ； $A_f = -6^\circ\text{C}$ ； $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金的相变温度分别为： $M_s = 134.6^\circ\text{C}$ ； $M_f = 140.5^\circ\text{C}$ ； $A_s = 134.6^\circ\text{C}$ ； $A_f = 164.8^\circ\text{C}$ 。

将 CuAlMn 合金进行机械研磨制粉。将 NiMnGa 合金切成小块并放入石英坩埚中，用真空感应快速凝固熔炼炉，在高真空及 Ar 气保护下熔化，然后加压喷射到急冷铜盘上，制备出 NiMnGa 合金薄带，然后用研磨法磨制成颗粒较细的粉末。两种合金粉末的粒度约为 $100\sim 300\mu\text{m}$ 。

将 CuAlMn 合金和 NiMnGa 合金粉末按照 1:1(wt.%)

的比例混粉。然后将混合均匀的合金粉末装在模具内压实，放入真空热压烧结炉中进行真空热压烧结，工艺参数：压力为 2 吨、温度为 450°C 、加热时间为 2 小时，制成复合材料。混合粉末原料经过高温、高压的热压烧结后，被压扁变成圆片状。压缩量为 75%。烧结后的复合试样的直径约为 12mm，厚度约为 4mm。将烧结后获得的合金试样封入石英管中进行固溶处理，其工艺为： $850^\circ\text{C}\times 10\text{min} + \text{WQ}$ 。

2.2 样品表征

对复合材料试样用砂纸磨平整。用 Olympus-GX71 型光学显微镜观察金相组织；利用 DX2000 型 X 射线衍射仪测定固溶处理前后的衍射谱；用 JSM-7001 型扫描电镜的能谱分析仪进行能谱分析，测定复合试样中各元素的成分；用 Lake Shore 7407 型振动样品磁强计测定复合材料的磁化曲线和磁滞回线。

3 结果与讨论

3.1 复合材料的金相组织

表 1 为真空烧结后的复合材料的能谱分析结果。可以看出，复合材料中的各组元成分是按约 50% 比例减少的。图 1 为利用粉末冶金方法获得的复合材料样品的宏观和微观组织。可以看出在 450°C 进行 2 小时压力加热烧结，可以将 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 和 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金通过真空烧结复合在一起。从图 1(a)、(b) 中可以看出，复合材料仍为 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 合金和 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金弥散混合而成， $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 和 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 单相合金之间形成复合界面。图中深色部分为 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 合金相，而浅色部分为 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金相，各相保持相对独立，仅有少部分发生了扩散反应，形成扩散反应界面。部分界面形成了扩散界面，复合情况较好，而另一部分则呈现非扩散界面形貌。

Table 1. Energy spectrum component analysis on the composite
表 1. 复合材料的能谱分析结果

Element	Weight%	Atomic%
Al	4.23	9.16
Mn	14.45	15.37
Ni	21.71	21.62
Cu	47.66	43.84
Ga	11.95	10.02
Totals	100.0	100.0

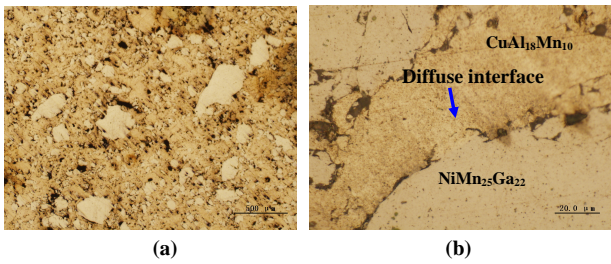


Figure 1. Microstructure of the composite vacuum pressing sintered by $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}/\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ powder

图 1. $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}/\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金粉末真空烧结后得到的复合材料

3.2 XRD

由于热压烧结导致了平衡相的析出，合金失去形状记忆效应，因此需要重新进行固溶处理以获得形状记忆效应。将烧结后获得的合金试样封入真空石英管中，进行 $850^\circ\text{C}\times 10\text{min} + \text{WQ}$ 的固溶处理。

利用 XRD 对固溶处理后复合材料的相组成进行了研究。分别利用 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 母合金经过固溶处理后的 XRD 结果，以及 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 母合金经过固溶处理后的 XRD 结果，对固溶处理后复合材料的 XRD 结果进行相分析，如图 2 所示， $(hkl)_{\text{Cu}_P}$ 为 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 合金母相的衍射峰； $(hkl)_{\text{Cu}_6M}$ 为 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 合金用 6M 标记的马氏体相的衍射峰； $(hkl)_{\text{NiMnGa}_M}$ 为 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金马氏体相的衍射峰。可以看出，烧结后的复合材料在经过固溶处理后，存在 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 的母相和马氏体相，以及 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 的马氏体相^[10-12]。这可能是由于 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 的热膨胀系数大于 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 的热膨胀系数，复合材料固溶处理后两相处于较大的应力状态，因此，应力诱发部分 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 和 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金的马氏体相变。大的内应力使 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 合金相保持大量的残余奥氏体

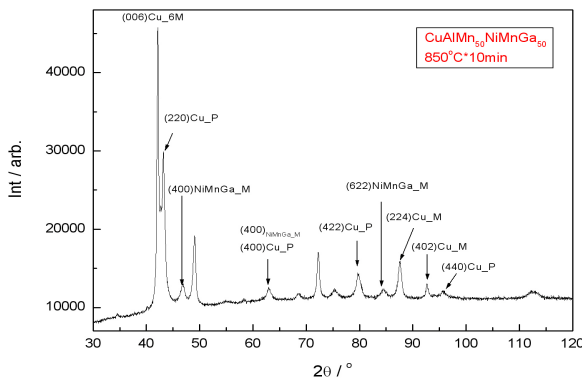


Figure 2. XRD spectrum of sinter and resolve treated composite

图 2. 固溶处理后复合材料的 XRD 图谱

母相。由于单相 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 的马氏体相变温度 M_s 约为 -25°C ，因此，复合材料中的 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 的马氏体相变温度 M_s 高于单相合金的马氏体相变温度。在 49° 、 72.2° 和 75.5° 有两个强烈的衍射峰，没有与之相对应的晶面，因此推测，该峰是 Cu、Al、Ni 在烧结过程中形成了面立方结构的新相，例如无限互溶的 CuNi 固溶体或 Ni-Al 系金属间化合物。

3.3 复合材料的性能

图 3 为固溶处理后复合材料的 DSC 的结果。由于各相的体积分数为单相合金的一半，同时固溶处理造成的内应力诱发了马氏体相变，两种合金的残余奥氏体母相数量降低，复合材料中各个单相的相变热显著降低，但仍有部分可以发生热弹性马氏体可逆相变的母相存在，即存在形状记忆效应。 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金的相变放热 / 吸热峰的位置未发生明显变化，而 $\text{CuAl}_{18}\text{Mn}_{10.5}$ 合金的相变放热 / 吸热峰宽化，即相变温度区间 ($M_s - M_f$) 增大，这与单相合金冷加工后的结论一致。

利用振动样品磁强计，对固溶处理后的复合材料的磁性能进行了测量。图 4(a) 是复合材料与 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金的磁化曲线的对比^[13-15]。可以看出，单相 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金的饱和磁化强度为 44.5emu/g ，而复合材料的饱和磁化强度为 21.8emu/g ，约为单相 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金的饱和磁化强度的一半。由此可见，复合材料的磁性能与复合材料中 $\text{NiMn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 单相合金的相对量成正比。图 4(b) 为复合材料的磁滞回线。可以看出，复合材料的矫顽力为零，即其磁能积为零。因此，烧结后得到的复合材料仍为软磁材料。

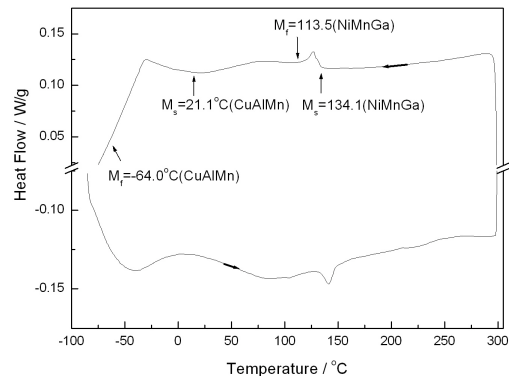
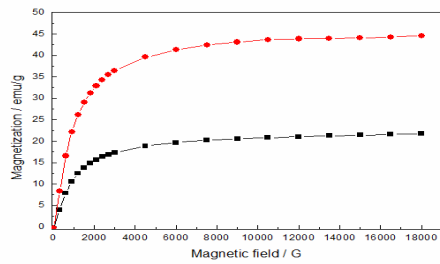
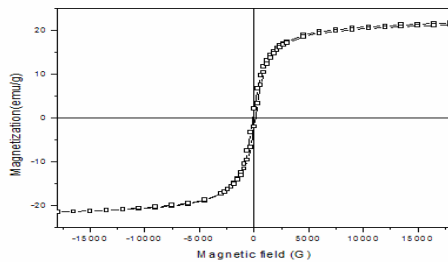


Figure 3. DSC result of resolve treated composite

图 3. 固溶处理后的复合材料的 DSC 的结果



(a) Magnetization Curve



(b) magnetic hysteresis loop

Fig 4 Magnetic properties of The composite

图 4 复合材料的磁性性能

4 结论

利用粉末冶金方法可将 Cu 基形状记忆合金与 NiMnGa 系铁磁形状记忆合金复合,制成对温度和磁场都有一定感知和响应的复合材料。烧结及固溶处理后,复合材料基本保持各单相合金的母相和马氏体相。界面发生少量的扩散反应。固溶处理造成的内应力诱发了马氏体相变,复合材料中各个单相的相变热明显降低,表明仍存在可发生热弹性马氏体可逆相变的母相,但母相数量减少,复合材料维持一定的形状记忆效应。NiMn₂₅Ga₂₂ 合金的相变放热 / 吸热峰的位置未发生明显变化,而 CuAl₁₈Mn_{10.5} 合金的相变放热 / 吸热峰宽化,即相变温度区间增大。复合材料中 NiMnGa 相的磁性能与体积分数成正比关系。

References (参考文献)

[1] Zhengpin Wang, Lu Zhang, Yuhong Yao. Metallic Function Materials[M]. Beijing, Chemistry Industry Press, 2004. (Ch).

王正品, 张路, 要玉宏. 金属功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[2] Changsheng Gong, Keli Zhang. New Function Matrics[M]. Beijing, Chemistry Industry Press, 2001. (Ch).
贡长生, 张克力. 新型功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[3] K. Otsuka, C.M. Wayman. Shape Memory Materials[M].The Press Syndicate of the University of Cambridge, 1998.

[4] C.M. Wayman. Shape Memory and Related Phenomena[J]. *Progress in Materials Science*, 1992,36: 203-224.

[5] K. Otsuka, T. Ohba, M. Tokonami, C. M. Wayman, New Description of Long Period Stacking Order Structures of Martensites in β -Phase Alloys[J]. *Scripta Metal. Mater.*, 1993, 29: 1359.

[6] M. Prado, M. Sade, F. Lovey, Order-disorder phase transition in Cu-Mn-Al shape memory alloys[J]. *Scripta Metall. Mater.*, 1993, 28: 545-548.

[7] R.Kainuma, S.Takahashi, K. Ishida, Ductile Shape Memory Alloys of the Cu-Al-Mn System[J], *Journal De Physiqueiv*, 1995, 5(12): C8-961.

[8] Bowen Wang. Giant Magnetostriction Materials and Apparatu Designing[M]. Beijing, Metallurgy Industry Press, 2003. (Ch).
王博文. 超磁致伸缩材料制备与器件设计[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003

[9] Guangfei Sun, Wenjiang Qiang. Magnetism Function Matrics[M]. Beijing, Chemistry Industry Press, 2006. (Ch).
孙光飞, 强文江. 磁功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2006

[10] J. Marcos, A. Planes, L. Manosa, F. Casanova. Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys[J]. *Phys.Rev. B*, 2002,66: 224413.

[11] I. Babita, M. Manivel Raja, R. Gopalan. Phase transformation and magnetic properties in Ni-Mn-Ga Heusler alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, 432, (4): 23-29.

[12] Albertini F, Pareti L, Paoluzi A, Morelon L, Algarabel P.A, Ibarra M.R., Righi L. Composition and Temperature Dependence fo the Magnetocrystalline Anisotropy in Ni_{2+x}Mn_{1+y}Ga_{1+z} Heusler Alloys[J], *Appl.Phys.Lett*. 2002(81): 4032-4034.

[13] Ullakko K, Huang J K, Kantener C, Kokorin V.V. R.C.O' Handley. Large Magnetic-field-induced Strains in Ni₂MnGa Single Ceystals[J], *Appl.Phys.Lett*. 1996(69): 1966-1968.

[14] Murray S.J, Marioni M.A, Tello P.G, Allen S.M., R.C.O' Handley. Giant magnetic-field-induced Strain in Ni-Mn-Ga Crystals: Experimental Results and Modeling[J], *Magn.Mater. J*. 2001(945): 226-230.

[15] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, Dagula, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer. Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects *Physica B*, 2002(319):174-192.