

Теория эффектов магнитной памяти формы и псевдоупругой деформации в сплавах Ni–Mn–Ga

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin.ga@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2008 г.)

В рамках теории размытых мартенситных переходов теоретически обсуждается влияние магнитного поля на деформационное поведение магнитных сплавов гейслеровского типа в различных условиях нагружения. Рассмотрены эффекты магнитной памяти формы, псевдоупругой деформации и генерации реактивных напряжений под действием магнитного поля. Теоретические соотношения сопоставляются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Работа выполнена в рамках проекта, поддержанного грантом РФФИ № 07-08-00722-а.

PACS: 75.70.-i, 75.50.-y

1. Введение

Преимущество ферромагнитных сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ в качестве активных элементов микро- и наноустройств (сенсоров и актуаторов) по сравнению с пьезо- и магнитострикционными материалами состоит в большой величине генерируемой ими при мартенситном превращении деформации, $\epsilon_m \approx 5\text{--}10\%$ [1–4]. Превращение происходит в ферромагнитном состоянии сплавов при температурах ниже температуры Кюри T_C . Другим достоинством рассматриваемых сплавов является их функциональная гибкость, обусловленная чувствительностью их к действию механических напряжений σ , магнитных полей H и вариаций температуры T [1–4]. Важное значение имеют также их малая инерционность при приложении и выключении магнитного поля и вариативность рабочих параметров при изменении концентрации атомов Mn и Ga [4,5] и замене их на другие элементы — соответственно на Fe [6,7] и In, Sb, Sn [7,8]. Следует отметить также чувствительность активных элементов устройств из этих сплавов к размерным факторам (толщине пленок [9], величине зерен в нанокристаллическом материале [10]).

Высокотемпературная фаза стехиометрического состава сплава Ni_2MnGa имеет ОЦК-решетку, которая при температурах ниже 200 К превращается в тетрагональный мартенсит с соотношением осей $c/a = 0.94$, что сопровождается деформацией сжатия кристалла $\epsilon_m = c/a - 1 = -0.06$ в направлении [001]. При сильном отклонении от стехиометрического состава кубическая решетка переходит в орторомбическую и моноклинную модификации с образованием сверхструктур в виде пяти- и семислойных модуляций решетки. Это вызывает увеличение деформации структурного превращения ϵ_m до 10–15% [4] и рост температуры мартенситного перехода T_m выше комнатной [1,5], что повышает функциональные свойства сплавов.

Наиболее оптимальный (для приложений) диапазон температур мартенситного превращения в Ni–Mn–Ga-сплавах располагается на 10–20 К ниже температуры их ферромагнитного превращения $T_C \approx 350\text{--}370$ К. В этом случае имеется интервал рабочих температур 293–340 К, в котором сплав находится в сдвоенном мартенситном состоянии. Границы структурных двойников являются одновременно и границами магнитных доменов с различным направлением вектора намагниченности. Из-за сильной анизотропии последней приложение магнитного поля порядка 1 Т к сплаву приводит к исчезновению доменов с неблагоприятно ориентированным по отношению к внешнему полю H вектором намагниченности. Поскольку границы между доменами являются и границами механических двойников, это вызывает раздвойникование мартенсита, что сопровождается соответствующей деформацией кристалла $\epsilon_{tw} \approx \epsilon_m$. По своему действию на границы двойников магнитное напряжение $\sigma_{\text{magn}}(H)$ эквивалентно внешнему механическому напряжению σ [4].

Другой механизм влияния магнитного поля на механические и деформационные характеристики этих сплавов связан с разницей в величине намагниченности аустенита m_a и мартенсита m_m в сплаве, $m_{am} = m_a - m_m$. В зависимости от знака этой разницы приложенное к сплаву магнитное поле будет сдвигать температуру мартенситного перехода T_m в ту или иную сторону, что приведет к увеличению или уменьшению в сплаве объемной доли мартенсита и, следовательно, вызовет генерацию деформации структурного перехода. Поскольку разница намагниченностей m_{am} бывает мала, для реализации этого механизма требуются магнитные поля порядка 1–10 Т [7,11].

Цель настоящей работы состоит в разработке теории влияния магнитного поля H на кривые псевдоупругой деформации $\sigma(\epsilon, H)$ и величину эффекта магнитной памяти формы (МПФ) $\epsilon(H, \sigma)$ в рассматриваемых сплавах. Основой для получения указанных соотношений

является теория размытых мартенситных переходов (РМП), базирующаяся на термодинамической теории фазовых переходов первого рода [12]. Она позволяет получать и анализировать эти соотношения не только вблизи критической температуры мартенситного перехода [1], но и во всем диапазоне изменения указанных выше параметров, включая и температуру T . Она учитывает также влияние кинетических [12], структурных [13] и размерных [14] факторов на переход.

В разделе 2 работы приведены основные теоретические соотношения теории РМП, касающиеся влияния магнитного поля на мартенситные и межмартенситные переходы в сплавах гейслеровского типа. В разделе 3 проанализировано влияние магнитного поля на кривые псевдоупругой деформации сплавов. Эффект МПФ на основе теории РМП кратко обсуждался в [15], но рассматривалось лишь влияние разницы намагниченностей аустенита и мартенсита на эффект МПФ. В настоящей работе анализ эффекта расширен с учетом влияния на него напряжения σ и анизотропии намагниченности двойников (раздел 4). В разделе 5 сделан расчет реактивных напряжений, генерируемых в образце из сплава Ni_2MnGa в условиях стесненной деформации МПФ. Теоретические соотношения иллюстрируются имеющимися в литературе экспериментальными данными.

2. Основные соотношения

Согласно теории РМП, равновесие между аустенитной (высокотемпературной) и мартенситной (низкотемпературной) фазами описывается соотношениями [12]

$$\varphi_M(T) = \left[1 + \exp\left(\frac{\Delta U}{kT}\right) \right]^{-1},$$

$$\varphi_A(T) = \left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (1)$$

Здесь φ_M и φ_A — относительные объемы соответствующих фаз, $\varphi_M + \varphi_A = 1$, k — постоянная Больцмана, $\Delta U = \omega\Delta u$ — изменение энергии сплава при структурном превращении, ω — объем зародыша новой фазы, Δu — изменение энергии единицы объема сплава при мартенситном переходе,

$$\Delta u = q \frac{T - T_{m0}}{T_{m0}} - \varepsilon_m \sigma - m_{am} H, \quad (2)$$

q — теплота превращения, T_{m0} — характеристическая температура превращения в отсутствие действия механических напряжений σ и магнитного поля H , ε_m — деформация решетки в результате ее структурной перестройки, $m_{am}(H) = m_a(H) - m_m(H)$. При $\Delta u = 0$, т.е. $\varphi_M = \varphi_A = 1/2$, из соотношения (2) следует уравнение

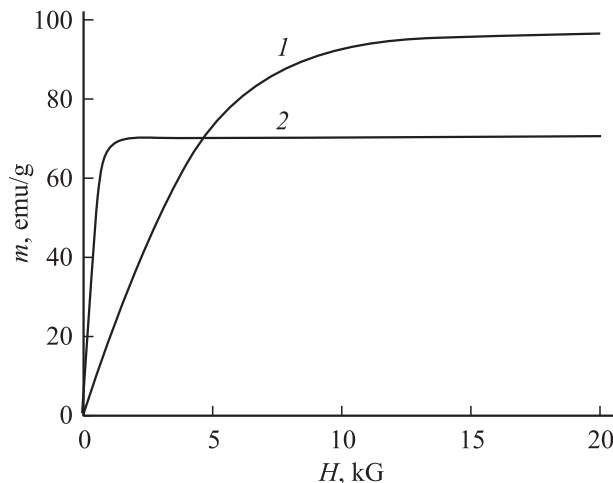


Рис. 1. Кривые намагниченности для мартенситного (1) и аустенитного (2) состояний сплава Ni_2MnGa [3] согласно соотношениям (4).

Клаузиуса–Клапейрона

$$T_m(\sigma, H) = T_{m0} \left(1 + \frac{\varepsilon_m}{q} \sigma + \frac{m_{am}}{q} H \right), \quad (3)$$

определяющее влияние напряжений σ и магнитного поля H на критическую (характеристическую) температуру перехода аустенит–мартенсит.

Далее при расчетах согласно (1)–(3) намагниченности аустенита и мартенсита аппроксимируются соотношениями вида [16]

$$m_a(H) = m_{sa} \operatorname{th} \left(\frac{H \pm H_{ca}}{H_a} \right),$$

$$m_m(H) = m_{sm} \operatorname{th} \left(\frac{H \pm H_{cm}}{H_m} \right), \quad (4)$$

где m_s — магнитный момент при насыщении ферромагнетика магнитным полем, H_c — коэрцитивная сила, $H_a = kT/\mu_a$ и $H_m = kT/\mu_m$, μ_a и μ_m — магнитные проницаемости аустенита и мартенсита; индексы a и m у остальных параметров указывают на их принадлежность соответственно аустениту и мартенситу. Рис. 1 демонстрирует зависимости (4) при численных значениях параметров, подобранных так, чтобы они соответствовали зависимостям $m_a(H)$ и $m_m(H)$ для сплава Ni_2MnGa при температурах соответственно 298 и 148 К [3] ($m_{sa} = 70$, $m_{sm} = 96$ emu/g, $H_a = 0.5$ kG, $H_m = 5$ kG, $H_{ca} = H_{cm} = 0$).

В случае межмартенситных переходов с учетом энергии магнитной анизотропии для изменения энергии единицы объема сплава имеем соотношение

$$\Delta u = q \frac{T - T_{m0}}{T_{m0}} - \varepsilon_m \sigma - m_{am} H + \varepsilon_{1w} \sigma_{\text{magn}}(H), \quad (5)$$

где σ_{magn} — напряжение, действующее на границы двойников вследствие анизотропии вектора намагничен-

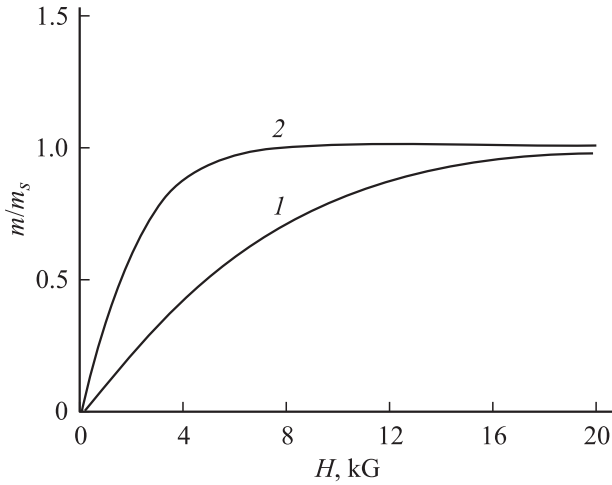


Рис. 2. Кривые намагниченности сплава Ni₂MnGa при 178 К в магнитном поле, параллельном направлению [001] (1), и в нормальном к нему направлении [100] (2) [3] согласно соотношениям (8).

ности [4],

$$\sigma_{\text{magn}}(H) = \varepsilon_{tw}^{-1} \frac{\partial}{\partial \varphi} \int_0^H m(H, \varphi) dH, \quad (6a)$$

$$m(H, \varphi) = \varphi m_{\parallel}(H) + (1 - \varphi) m_{\perp}(H). \quad (6b)$$

Здесь $m(H, \varphi)$ — намагниченность единицы объема мартенсита, $m_{\parallel}(H)$ — магнитный момент в двойнике с объемной долей φ с вектором намагниченности, параллельным внешнему магнитному полю H , $m_{\perp}(H)$ — магнитный момент в двойнике с объемной долей $1 - \varphi$ с вектором намагниченности, нормальным магнитному полю. Подставляя соотношение (6b) в (6a) получаем

$$\sigma_{\text{magn}}(H) = \varepsilon_{tw}^{-1} \int_0^H [m_{\parallel}(H) - m_{\perp}(H)] dH. \quad (7)$$

Для расчета этого напряжения воспользуемся аппроксимацией $m_{\parallel}(H)$ и $m_{\perp}(H)$ соотношениями аналогичного (4) вида

$$m_{\parallel}(H) = m_s \operatorname{th} \left(\frac{H \pm H_c}{H_{\parallel}} \right),$$

$$m_{\perp}(H) = m_s \operatorname{th} \left(\frac{H \pm H_c}{H_{\perp}} \right), \quad (8)$$

где $H_{\parallel} = kT/\mu_{\parallel}$, $H_{\perp} = kT/\mu_{\perp}$, μ_{\parallel} и μ_{\perp} — магнитные проницаемости в направлении соответствующих кристаллографических осей ферромагнетика. На рис. 2 приведены зависимости (8) применительно к данным [3] для сплава Ni₂MnGa ($H_{\parallel} = 2.9$, $H_{\perp} = 9.0$ kG, $H_c = 0$).

Далее, подставляя выражения (8) в (7), находим

$$\sigma_{\text{magn}}(H) = \frac{m_s}{\varepsilon_{tw}} \left[H_{\parallel} \ln \left(\operatorname{ch} \left(\frac{H \pm H_c}{H_{\parallel}} \right) \right) - H_{\perp} \ln \left(\operatorname{ch} \left(\frac{H \pm H_c}{H_{\perp}} \right) \right) \right]. \quad (9a)$$

При $H \rightarrow \infty$ из (9a) следует предельное значение магнитного напряжения, действующего на границы двойников,

$$\sigma_{\text{magn}}^{(u)} = \frac{m_s}{\varepsilon_{tw}} (H_{\perp} - H_{\parallel}) \ln 2. \quad (9b)$$

Для предельного значения энергии магнитной анизотропии получаем соответственно выражение

$$K_u = \varepsilon_{tw} \sigma_{\text{magn}}^{(u)} = m_s (H_{\perp} - H_{\parallel}) \ln 2. \quad (10)$$

Найденные соотношения будут использованы в разделах 3–5 для расчета влияния магнитного поля на кривые псевдоупругой деформации, деформации магнитной памяти формы и реактивных напряжений при стесненной деформации МПФ.

3. Псевдоупругая деформация

При сжатии или растяжении образца сплава Ni–Mn–Ga с постоянной скоростью его полная деформация ε складывается из упругой σ/K и мартенситной $\varepsilon_m \varphi_M(T, \sigma, H)$ деформаций. В результате, согласно (1)–(3), имеем уравнение неявного вида для расчета кривых псевдоупругой деформации сплава $\sigma = \sigma(\varepsilon, T, H)$

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{K} + \varepsilon_m \left[1 + \exp \left(\bar{\omega} \left(\frac{T - T_{m0}}{T_{m0}} - \frac{\varepsilon_m}{q} [\sigma \mp \sigma_f] - \frac{m_{am}(H)}{q} H + \frac{\varepsilon_{tw}}{q} \sigma_{\text{magn}}(H) \right) \right) \right]^{-1}, \quad (11)$$

где K — эффективный модуль системы образец–нагружающее устройство, σ_f — напряжение трения при движении межфазных границ, $\bar{\omega} = \omega q/kT \approx \omega q/kT_{m0}$.

На рис. 3 приведены результаты численного расчета (применительно к данным [3]) кривых псевдоупругой деформации в отсутствие магнитного поля (1) и при приложении к образцу сплава Ni₂MnGa поля 8 kG (2) при следующих значениях параметров: $K = 7$ GPa, $\varepsilon_m = 0.06$, $\bar{\omega} = 10$, $T_{m0} = 200$ К, $T = 178$ К, $q = 0.15$ MJ · m⁻³, $\varepsilon_m/q = 0.4$ MPa⁻¹, $\sigma_f = 1.5$ MPa, $m_{am}/q = 0$, $\varepsilon_{tw} = \varepsilon_m = 0.06$, $K_u/q = 2.4$, $H_{\parallel} = 2.9$ kG, $H_{\perp} = 9$ kG. Видно, что приложение магнитного поля к образцу сопровождается двумя эффектами: ростом деформирующего напряжения ($\Delta\sigma/\Delta H \approx 0.5$ MPa · kG⁻¹) и полным восстановлением (возвратом) остаточной деформации сжатия $\varepsilon \approx 6\%$, т. е.

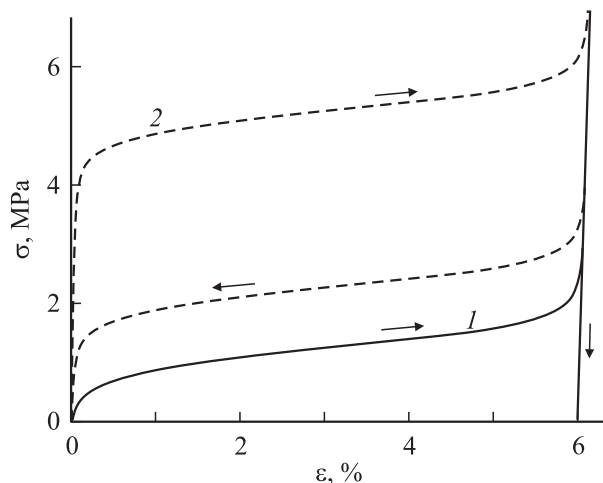


Рис. 3. Кривые псевдоупругой деформации сплава Ni_2MnGa при 178 К в отсутствие магнитного поля (1) и в магнитном поле 8 кГ (2) согласно уравнению (11). Стрелки показывают направление изменения деформации.

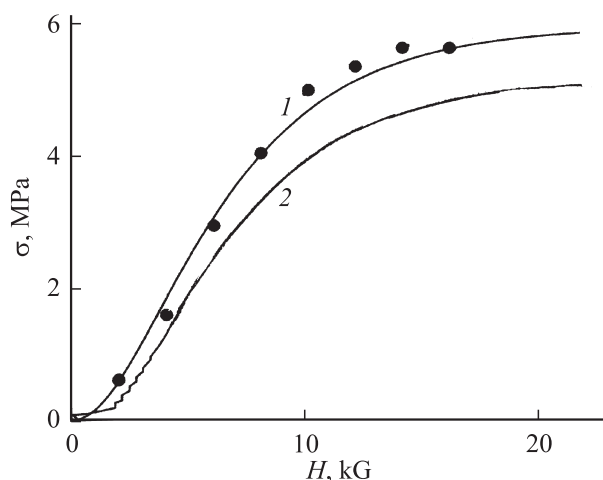


Рис. 4. Зависимость магнитного напряжения (1) и реактивных напряжений (2) от магнитного поля согласно соотношениям (9а) и (14). Экспериментальные данные — точки для сплава Ni_2MnGa при 178 К [3].

эффектом памяти формы. На рис. 4 показаны экспериментальная [3] и теоретическая, согласно формуле (9а), зависимости напряжения $\sigma_{\text{магн}}$ от напряженности (индукции) магнитного поля. Видно хорошее соответствие теории и эксперимента.

4. Магнитная память формы

Магнитная память формы является результатом перехода под действием магнитного поля остаточного мартенсита в аустенит, а при межмартенситных переходах — результатом раздвойникового мартенсита. На рис. 5 экспериментальные точки иллюстрируют, как при росте напряженности магнитного поля (указано

стрелкой) происходит генерация деформации памяти формы в сплаве $\text{Ni}_{49,8}\text{Mn}_{28,5}\text{Ga}_{21,7}$ при 293 К [2]. Деформация памяти формы является обратимой и при снижении поля стремится к своему первоначальному нулевому значению. Видно, однако, что из-за гистерезиса перехода при выключении магнитного поля часть деформации не восстанавливается. Для этого требуется приложение магнитного поля противоположного знака.

Как показывает анализ, деформация МПФ $\varepsilon(T, \sigma, H) = \varepsilon_m(1 - \varphi_M(T, \sigma, H))$ в рассматриваемом сплаве связана с переходом мартенсита в аустенит вследствие разницы их намагниченностей. Кривая 1 на рис. 5 построена в соответствии с выражением

$$\varepsilon(T, \sigma, H) = \varepsilon_m \left[1 - \left\{ 1 + \exp\left(\bar{\omega}\left(\frac{T - T_{m0}}{T_{m0}} - \frac{\varepsilon_m}{q}[\sigma - \sigma_{f1}] - \frac{m_{am}}{q}H\right)\right)^{-1} \right\} \right], \quad (12)$$

в котором $\bar{\omega} = 20$, $T = 293$ К, $T_{m0} = 300$ К, $\varepsilon_m/q = 0.4$ MPa^{-1} , $\sigma = 0.78$ МПа, $\sigma_{f1} = 0$ МПа, $m_{am}/q = 1.05 \cdot 10^{-3}$ $\text{m} \cdot \text{kA}^{-1}$. Кривая 2 на этом рисунке проведена согласно (12) при тех же значениях параметров, за исключением напряжения трения $\sigma_{f2} = 0.74$ МПа.

Если на сплав наряду с магнитным полем действует механическое напряжение σ , то деформация МПФ снижается вплоть до нуля, поскольку напряжение увеличивает содержание мартенсита в сплаве, т.е. действует в противоположном направлении, чем магнитное поле. На рис. 6 экспериментальные точки (светлые кружки) показывают, как изменяется деформация МПФ с ростом напряжения σ в сплаве $\text{Ni}_{49,8}\text{Mn}_{28,5}\text{Ga}_{21}$ [2]. Кривая 1 иллюстрирует результаты расчета этой деформации согласно выражению (12). Темные кружки на рис. 6 демонстрируют зависимость деформации МПФ от напряжения в сплаве Ni_2MnGa при 178 К [3], а кривая 2 показывает результаты расчета этой деформации соглас-

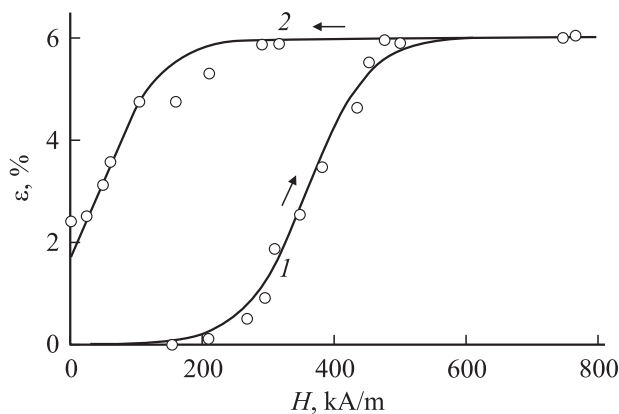


Рис. 5. Эффект МПФ в сплаве $\text{Ni}_{49,8}\text{Mn}_{28,5}\text{Ga}_{21,7}$ при 293 К согласно соотношению (12). Экспериментальные точки — данные [2]. Стрелки показывают направление изменения магнитного поля.

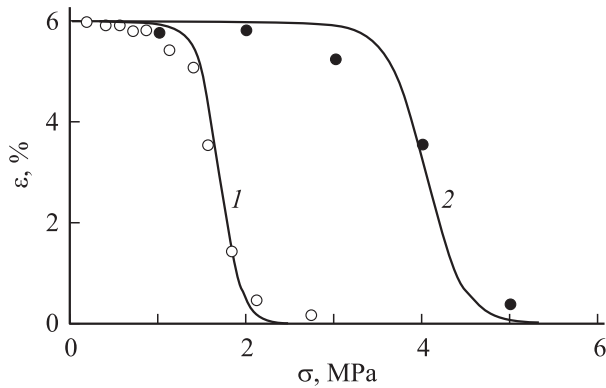


Рис. 6. Зависимость деформации МПФ от механического напряжения σ в сплавах $\text{Ni}_{49,8}\text{Mn}_{28,5}\text{Ga}_{21,7}$ [2] (светлые кружки) и Ni_2MnGa [3] (темные кружки). Кривые 1 и 2 построены согласно выражениям (12) и (13) соответственно.

но соотношению, учитывающему энергию магнитной анизотропии,

$$\varepsilon(T, \sigma, H) = \varepsilon_m \left[1 - \left\{ 1 + \exp\left(\bar{\omega}\left(\frac{T - T_{m0}}{T_{m0}} - \frac{\varepsilon_m}{q}[\sigma - \sigma_{f1}] + \frac{\varepsilon_{tw}}{q} \sigma_{\text{magn}}(H)\right)\right)^{-1} \right\} \right]. \quad (13)$$

При расчете использовались те же значения параметров, что и при расчете кривых на рис. 3 согласно уравнению (11).

5. Реактивные напряжения

Для действия актуаторов, основанных на эффекте памяти формы, важное значение имеет величина, развиваемых ими усилий при изменении температуры рабочего элемента из сплава с таким эффектом [13,17]. Сплавы Ni–Mn–Ga могут служить в качестве силовых элементов микроактуаторов, усилие в которых создается приложением магнитного поля к рабочему элементу из магнитного сплава. Величину развиваемого при этом усилия (напряжения σ) можно рассчитать, используя соотношения (12) и (13) для деформации памяти формы $\varepsilon(T, \sigma, H)$. В условиях стесненной деформации (защемления образца) длина образца остается постоянной. В результате имеем следующее уравнение для определения зависимости реактивных напряжений σ от величины поля H :

$$\frac{\sigma}{K} - \varepsilon(T, \sigma, H) = 0, \quad (14)$$

где, как и прежде, K — эффективный модуль системы образец–нагружающее устройство. В виду нелинейного характера уравнение (14) решалось численно для каждого заданного значения H . При расчете использовалось выражение (13) для деформации МПФ при тех же значениях параметров, что и при расчете кривой 2 на рис. 6

и кривых псевдоупругой деформации на рис. 3. Предполагалось, что реактивные напряжения возникают в результате межмартенситного перехода, обусловленного энергией магнитной анизотропии в сплаве Ni_2MnGa . Рис. 4 (кривая 2) демонстрирует результаты расчета реактивных напряжений при росте поля. Видно, что величина реактивных напряжений близка к величине магнитных напряжений (кривая 1), но несколько меньше их из-за частичной упругой релаксации напряжения.

Таким образом, развитая выше теория влияния магнитного поля на мартенситные переходы и деформационное поведение сплавов Ni–Mn–Ga позволяет анализировать и моделировать [15] это поведение в различных условиях нагружения. Следует также отметить хорошее количественное соответствие теории имеющимся в литературе данным по эффекту магнитной памяти формы.

Список литературы

- [1] А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. УФН **173**, 577 (2003).
- [2] S.J. Murrey, M. Marioni, S.M. Allen, R.C. O'Handley. Appl. Phys. Lett. **77**, 886 (2000).
- [3] H.E. Karaca, I. Karama, B. Basaran, Y.I. Chumlaykov, H.J. Maier. Acta Mater. **54**, 233 (2006).
- [4] A.A. Lichachev, A. Sozinov, K. Ullakko. Mater. Sci. Eng. A **378**, 513 (2004).
- [5] M. Richard, J. Feuchtwanger, D. Schlager, T. Lograsso, S.M. Allen, R.C. O'Handley. Scripta Mater. **54**, 1797 (2006).
- [6] K. Oikawa, T. Ota, T. Ohmori, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, R. Kainuma, K. Fukamichi. Appl. Phys. Lett. **81**, 5201 (2002).
- [7] F. Masdeu, J. Pons, E. Cesari, S. Kustov, Y.I. Chumlyakov. Appl. Phys. Lett. **93**, 152 503 (2008).
- [8] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida. Appl. Phys. Lett. **85**, 4358 (2004).
- [9] V.A. Chernenko, R. Lopez Anyon, M. Kohl, J.M. Barandiaran, M. Ohtsuka, I. Orue, S. Besseghini. Acta Mater. **54**, 5461 (2006).
- [10] Р.Н. Имашев, Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, В.Г. Шавров, В.В. Коледов. ФТТ **47**, 536 (2005).
- [11] M. Ohtsuka, M. Sanada, M. Matsumoto, K. Itagaki. Mater. Sci. Eng. A **378**, 377 (2004).
- [12] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [13] С.А. Пульнев, В.И. Николаев, Г.А. Малыгин, В.В. Шпейзман, В.В. Никаноров. ЖТФ **76**, 8, 42 (2006).
- [14] Г.А. Малыгин. ФТТ **50**, 1480 (2008).
- [15] Г.А. Малыгин. ЖТФ **77**, 2 136 (2007).
- [16] R.M. Bozorth. Ferromagnetism. Van Nostrand Comp., Toronto–N. Y.–London (1951). 784 p.
- [17] В.И. Николаев, С.А. Пульнев, Г.А. Малыгин, В.В. Шпейзман, В.В. Никаноров. ФТТ **50**, 2079 (2008).