

行政院國家科學委員會專題研究計畫結果報告
新 Ni-Mn-Ga 磁彈型形狀記憶合金之研究(3/3)

A Study of New Ni-Mn-Ga Magnetoelastic Shape Memory Alloys (3/3)

計畫編號：NSC90-2216-E002-024

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

主持人：吳錫侃教授 國立臺灣大學 材料科學與工程學研究所

一、摘要

本研究針對 Ni-Mn-Ga SMAs 38 種合金進行線性回歸之分析得： $M_s(K)=25.44Ni(at.\%)-4.86Mn(at.\%)-38.83Ga(at.\%)$, $\Delta H_c(J/g)=0.72Ni(at.\%)-0.16Mn(at.\%)-1.23Ga(at.\%)$, Ni 的 at.% 的範圍在 49.72~54.15 at.%，並依此預測正化合比之 Ni_2MnGa 合金的 $M_s=184.5K(-88.5^\circ C)$ 以及 $\Delta H_c=1.225J/g$ ，且此等合金之變態熱 ΔH 與其 M_s 溫度間呈線性關係，顯示 Ni-Mn-Ga 合金具有熱彈型麻田散體變態之性質。本研究以 XRD 來推測母相及麻田散體相之結構，並由 DMA 探討該等合金的制震能，發現比 $Ti_{49}Ni_{51}$ SMAs 之制震能來得好。接著本研究以 VSM、電感和 $\chi-T$ 來探討 Ni-Mn-Ga SMAs 的磁性行為，其中 VSM 量測值顯示各合金磁化曲線之磁滯都很小，且母相較麻田散體相容易磁化，此因母相的磁晶異向性較小之故，而電感及 $\chi-T$ 之量測都可明示 T_c 及麻田散體之變態點。又在 Ni-Mn-Ga 合金序化程度影響之研究上，發現在 600~900°C 淬火者對變態溫度的影響都不大。而在熱處理方面，在 400~600°C 時效後，以及在常溫和 500°C 間作 100 次之熱循環後，均發現並未對變態溫度造成明顯的影響。

關鍵詞：Ni-Mn-Ga 系列形狀記憶合金，線性回歸，DMA 測試，序化程度影響，時效及熱循環影響。

Abstract:

Thirty-eight kinds of Ni-Mn-Ga shape memory alloys (SMAs) were investigated in this study. The effects of composition on their M_s temperature and ΔH_c can be formulated by the linear regression listed as follows: $M_s(K)=25.44Ni(at.\%)-4.86Mn(at.\%)-38.83Ga(at.\%)$, $\Delta H_c(J/g)=0.72Ni(at.\%)-0.16Mn(at.\%)-1.23Ga(at.\%)$. According to eqs. (1) and (2), the stoichiometric Ni_2MnGa SMA has $M_s=-88.5^\circ C$ and $\Delta H_c=1.225J/g$. The magnetic behaviors of Ni-Mn-Ga SMAs are measured by VSM,

inductance tests and $\chi-T$ measurements. The saturation magnetization at room temperature obtained from VSM shows that the parent phases have larger magnetization than the martensites with a quite low hysteresis. Furthermore, no obvious effect of quenching temperature is found on the transformation behavior of Ni-Mn-Ga SMAs annealed at 600~900 °C. At the same time, no significant change for the transformation behavior for specimens aged at 400 °C~600 °C x 1~120hrs or thermal-cycled for 100 times in between 20 °C and 500 °C. This may imply that the degree of ordering of Ni-Mn-Ga SMAs has not changed by the aforementioned heat-treatings.

Keywords: Ni-Mn-Ga shape memory alloys, linear regression, DMA experiments, degree of ordering, aging and thermal cycling.

二、緣由與目的

1984 年 Webster 發現 Heusler 結構的鐵磁性 Ni_2MnGa 合金具有熱彈型麻田散體變態[1]，後續研究證實此合金具有 SME 及 PE[2]，其麻田散體變態溫度 (M_s) 隨著成份的微小偏離而有很大的影響，產生不同的變態行為，而其磁性消失居里溫度 (T_c) 對成份改變並不敏感。依此，當 M_s 在高於 T_c 時，其變態行為與一般熱彈型形狀記憶合金相同；而當 M_s 低於 T_c 時，可以利用外加磁場影響其變態溫度及兄弟晶之間的排列方式，不同於熱誘發變態時之自我調適行為。此合金顯然是一種介於鐵彈型與鐵磁型之間的智慧材料，特別以磁彈型形狀記憶合金 (Magnetoelastic SMA) 稱之。最近，偏離化合比的單晶 Ni_2MnGa 試片利用磁場造成其麻田散體相兄弟晶之間的轉向，可得到高達 6% 的磁場誘發軸向應變量[3]，更顯示出此材料成為理想致動器材料之潛力。

本研究目的在於探討成份偏離的情形下，NiMnGa 合金系材料磁彈型性質的變化，

並測試經時效、熱循環等處理對其 M_s 、 T_c 變態溫度的影響，以作為往後工程應用之參考。在 Ni-Mn-Ga SMAs 其成分與 M_s 溫度間定量關係有其研究上的必要性，本研究的目的之一就是要找出每一個元素在 Ni-Mn-Ga SMAs 中其成分與 M_s 溫度間定量關係。

三、實驗方法

本實驗各合金以純度 99.9% Ni₄₅Mn₅₅ 母合金、99.9% 鎳粒、99.9% 鎂，配製所需成份，再經由真空電弧熔煉 (VAR)。熔煉時通入氬氣為保護氣體，每一成份皆重複熔煉六次以上。熔煉完之合金在石英管內以 800°C 施以 48 小時之均質化處理後爐冷。合金成份是以 JOEL - JAX8600 型 EPMA 進行測定。

各合金之麻田散體變態溫度以 Du Pont 910 型 DSC 在 10K/min 昇降溫速率下進行量測，所得曲線以系統附加軟體進行分析。另外透過量測各合金在低磁場強度下電感對溫度的變化曲線，以此計算出磁性消失之溫度，使用 HP 4274A LCR 多頻電錶量測其電感值，操作時外加交流電壓 1V、頻率 1kHz，並用油浴爐提供 1°C/min 的昇溫速率。氧氮分析所使用的儀器為 LECO TC-136 model Oxygen/Nitrogen Determinator，每次打 4 點取平均，每塊試片均打三次後再取其平均值。

磁化曲線則以 DMS Model 880 型試片振動磁測儀 VSM 量測，外加磁場至 8kOe，試片大小為 7 x 7 x 1.5mm。X 光繞射分析使用 Philips PW1729 型 X 光繞射分析儀，選用銅靶 ($K\alpha\lambda = 1.5418\text{\AA}$) 為入射 X 光光源。根據所得之繞射圖形計算各合金室溫下之晶格常數。DMA 量測則使用 TA 的 DMA2980，夾具為單懸臂和三點彎曲夾具，升降溫速度為 5 或 3°C/min。

四、結果與討論

4.1 DSC 實驗

本實驗各合金成份經 EPMA 量測結果如表 1 所示，以各成份元素之價電子數計算各合金之平均價電子數 (e/a)，其結果列於表 1 中。根據 Chernenko 以價電子濃度對 Ni₂MnGa 合金的分類 [4]，將所有合金分為三個 Group: Group I ($e/a < 7.55$, $M_s \ll \text{室溫}$)；Group II ($7.55 < e/a < 7.7$, $M_s \approx \text{室溫}$)；Group III ($e/a > 7.7$, M_s

$> T_c$)。

表 4-1 各合金成份、麻田散體變態溫度及變態熱

alloy no.	Ni(at.%)	Mn(at.%)	Ga(at.%)	e/a	$\Delta H_c(J/g)$	$M_s(K)$
B	49.72	24.75	25.53	7.4704	1.312	150.3
a	50.69	23.07	26.24	7.4708	*	126.9
E	50.33	23.87	25.8	7.4779	0.41	156.8
F	50.33	24.38	25.29	7.4983	0.95	161.9
NI49.5	50.49	24.22	25.28	7.5035	1.59	196.5
NI49	50.28	24.77	24.96	7.5101	1.25	193.7
C	50.34	24.80	24.86	7.5158	1.96	203.7
3	50.36	24.88	24.75	7.5208	1.59	207.8
c	50.56	24.57	24.87	7.5222	1.12	202.9
D	50.61	24.84	24.55	7.5363	2.53	231.1
G	50.41	25.26	24.33	7.5391	2.17	217.3
NI50.5	51.56	23.43	25.02	7.5462	2.24	239.1
M	51.12	24.30	24.58	7.5504	1.75	224.2
NI51	51.93	23.07	25.01	7.5572	2.52	240.1
2	50.98	24.83	24.19	7.5617	2.44	245.5
H	50.40	25.85	23.75	7.5620	2.49	237.9
A	51.27	24.49	24.24	7.5687	3.16	256.5
E	51.38	24.81	23.81	7.5890	3.25	271.0
d3	51.19	25.20	23.73	7.5943	4.50	285.5
NI52	52.84	22.44	24.72	7.5966	4.26	275.7
NI53	53.23	21.85	24.92	7.6003	4.71	280.1
I	50.46	26.74	22.80	7.6078	3.32	265.2
F	51.71	24.84	23.45	7.6133	3.77	295.9
J	50.39	27.77	21.84	7.6381	4.33	299.0
G	52.29	24.59	23.12	7.6439	4.48	310.6
d4	52.14	25.16	22.67	7.6553	5.52	331.4
d1	52.54	24.78	22.68	7.6689	5.94	332.4
d2	52.63	24.73	22.64	7.6733	5.04	327.5
NI55	55.78	19.52	24.70	7.6857	6.76	365.2
A	50.48	28.87	20.65	7.6884	6.36	339.0
K	50.48	28.87	20.65	7.6884	6.36	339
H	52.84	24.82	22.34	7.6900	7.296	347.3
B	53.45	24.07	22.48	7.7046	5.87	350.6
I	53.26	24.68	22.06	7.7100	6.54	373.7
L	50.37	29.79	19.84	7.7170	7.68	355.2
d	53.64	24.56	21.82	7.7372	7.89	387.7
J	53.71	25.27	21.02	7.7705	7.83	431.5
K	54.15	24.88	20.97	7.7857	8.85	458.3

圖 1 為各合金麻田散體變態溫度與價電子濃度之關係圖，隨著價電子濃度增加，變態溫度亦隨之上升。計算其迴歸直線，求得斜率為 881.62K/(e/a)，相關係數 R 為 0.988，兩者呈現良好之線性關係。圖 2 為各合金變態潛熱與麻田散體變態溫度之關係圖。隨著變態溫度升高，變態潛熱亦隨之變大，兩者呈現一線性關係，此亦為熱彈性麻田散體變態之特性。經由 linear regression 之分析得：

$$M_s(^{\circ}C) = 25.44Ni - 4.86Mn + 38.83Ga \dots \dots \dots (1)$$

$$\Delta H(J/g) = 0.72Ni - 0.16Mn - 1.23Ga \dots \dots \dots (2)$$

在正化合比時的 Ni₂MnGa SMA，其 M_s 和 ΔH_c 可經由方程式預測分別為 $M_s = 184.5K - (-88.5^{\circ}C)$ 以及 $\Delta H_c = 1.225J/g$ 。

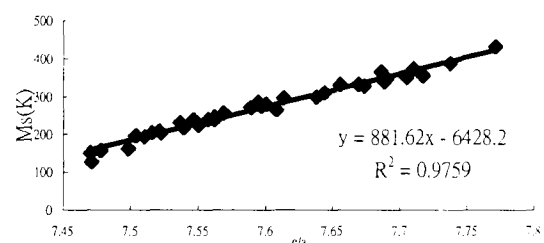


圖 1 各合金 M_s 溫度與價電子濃度關係圖

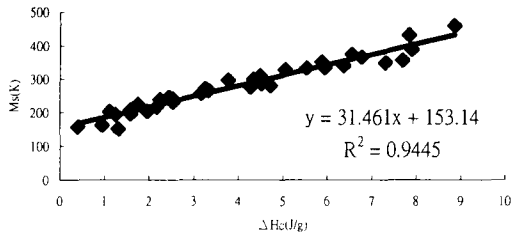


圖 2 各合金 ΔH_c 與 M_s 溫度關係圖

4.2 電感量測結果

圖 3 為 d 合金電感對溫度之關係曲線，由圖上可以發現在到達 T_C 時，電感曲線會如預期般的出現陡降的情形。當溫度接近 T_C 時電感值出現突起，此為 Hopkinson Peak，即鐵磁性材料在接近 T_C 溫度時磁晶異向性降低，使得晶格內原子磁矩方向受到外加磁場影響而轉向，因此造成磁化強度的增加，於是在電感曲線形成突起。對於合金 d 其電感曲線左半部的陡降，是對應麻田散體變態與逆變態的發生，由圖中可以明顯看出母相與麻田散體相間磁化行為的不同。

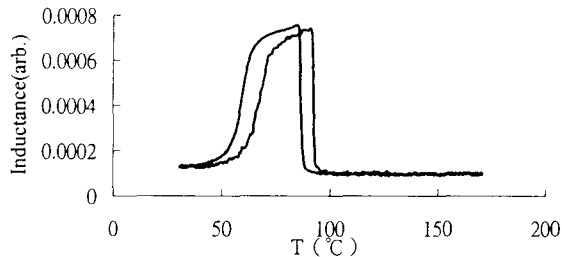


圖 3 d 合金之電感量測圖

4.3 磁化強度量測

母相合金在升磁過程中磁化強度的增加速率較麻田散體相快，約在外加 1000 Oe 磁場時即達其飽和磁化強度，而麻田散體相合金則要到 8000 Oe 磁場時才可達其飽和磁化強度，而且麻田散體相合金的飽和磁化強度比母相合金的飽和磁化強度來的低。關於 Heusler X_2MnZ 合金的磁性，如前所述主要來自 Mn 原子上的磁矩，且由於 Mn 原子間距過大無法產生有效的直接磁交換作用，因此主要是以非直接磁交換作用，透過 Mn-X-Mn(最鄰近原子)及 Mn-Z-Mn(次鄰近原子)經 d 軌域電子及 s、p 軌域電子來達成[7]，而兩者中以 Mn-X-Mn 耦合貢獻較大。

4.4 低磁場強度量測

如圖 4 合金 d 所示，會發現它在 T_C 溫度附近有一個 peak，其原因是因為 M_s 和 T_C 很接近，所以當 T_C 溫度出現後， M_s 溫度便隨後出現，因此導致一個 peak 的產生。在接近 T_C 時 ac susceptibility 值出現突起，此為 Hopkinson Peak。從圖上可以發現母相有較低的 susceptibility，而麻田散體相有較高的 susceptibility，而且在發生變態時可以發現如預期般的陡降現象會出現。

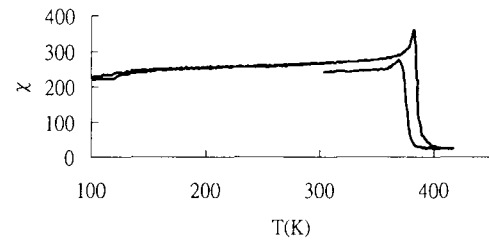
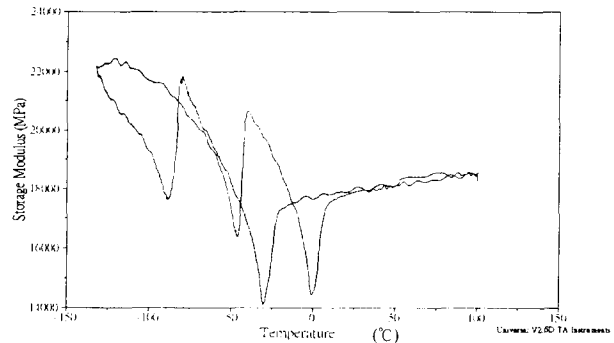


圖 4 合金 d 低磁場磁化率 (χ -T) 的圖形

4.5 DMA 量測

圖 5 為合金 3 的 DMA 圖形，從 DMA 圖形上大致上可歸納出幾個特色：(1) 母相的 storage modulus 比麻田散體相來的小；(2) 麻田散體相的 storage modulus 比母相涵蓋的範圍來的大；(3) 在 storage modulus 圖上，在麻田散體變態及逆變態都會有一 soft-point；(4) 在 $\tan\delta$ 圖上，在麻田散體變態及逆變態都會有一最大值；(5) 在 storage modulus 圖上的 soft-point 和 $\tan\delta$ 圖上的最大值之溫度值大致上都一樣。

圖 6 為上 $Ti_{49}Ni_{51}$ 合金的 DMA 圖形。由圖 5 和圖 6 的比較可知： $TiNi$ 合金系似乎比 $Ni-Mn-Ga$ 合金有更大的 storage modulus，但在 $\tan\delta$ 圖的阻尼值 $Ti_{49}Ni_{51}$ 合金最大約是 0.038，而在 $Ni-Mn-Ga$ 合金(以 3 為例)最大約是 0.12， $Ni-Mn-Ga$ 合金似乎比 $TiNi$ 合金系擁有更大的制震能。



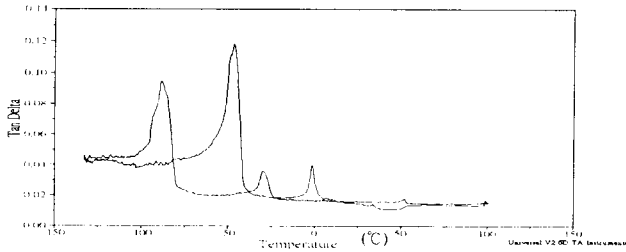


圖 5 合金 3 的 DMA 圖形(上為 storage modulus 對 Temp. 的圖、下為阻尼對 Temp. 的圖)

五、序化程度及熱循環影響之研究

本研究做了兩部分的實驗來探討其序化程度。在第一部份，將 B 試片在 600~900°C 的溫度區間每隔 20°C 取一點，做一系列不同溫度下的淬火實驗，試著找出不同溫度下淬火對該合金序化程度的定性影響。在第二部分，將 B 試片在不同的均質化條件下，求其對序化程度的影響，其中均質化的條件有 (1) 800°Cx48Hr；(2) 1050°Cx24Hr；(3) 1050°Cx24Hr 接著再 800°Cx48Hr 三種。圖 6 為將 B 合金經過各淬火溫度後 DSC 所量測到的變態點做一整理。由圖 6 中發現隨淬火溫度的提升，其 Mf、As 大致上有下降的趨勢，但其 Ms、Af 似乎沒有很大變化。因此在 600~900°C 的淬火對其變態點的影響應是不大，但淬火溫度越高，各變態溫度似乎有點受到抑制，特別是在 800°C 以上之淬火者，是否與淬火應力有關，需再做進一步之探討。由已報導之 Ni-Mn-Ga 三元平衡圖可以發現室溫下 Ni-Mn-Ga 三元合金的固相單相區相當廣，推測本實驗所有的合金應該都落於此範圍內，因此在 600~900°C 的淬火條件下，合金的結構、原子排列等情形並無變動，因此對變態溫度、結構及硬度的影響自然不大。在第二部分：從各實驗推測上述三種不同均質化條件下的同一合金，是否會因其序化程度的不同而導致其 XRD 及晶粒大小和硬度等的不同，但研究結果顯示因其仍是屬於同一結構（即 A2、B2 及 L₁ 序化程度之不同），所以對其變態溫度之影響並不顯著。

將 D 合金做 1~100 次的熱循環，將其 DSC 圖整理如圖 7。由其 DSC 圖上可以看出不論是昇溫或降溫的過程，其吸放熱峰的形狀和大小都很相近，而曲線上也並未發現其它的變態峰產生。可以發現變態溫度 Ms 及 As 並無太大的變化，呈一水平趨勢，其溫度差異應在 DSC 之誤差範圍內。圖 7 顯示熱循環對其變態溫度的

影響並不大，這一點顯然和 TiNi 合金不同。本研究同時發現不管是長時效抑或短時效而言，曲線上並未發現其它的變態峰，也沒有階梯狀的二階變態發生。初步認為時效處理並未對本合金造成影響。

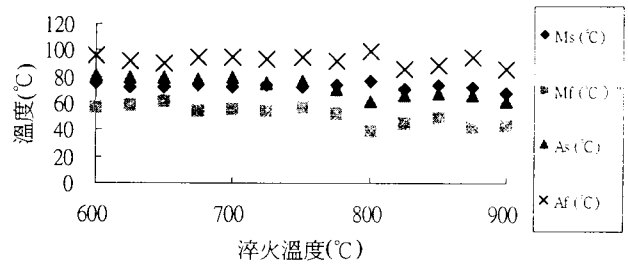


圖 6 各淬火溫度之變態點圖

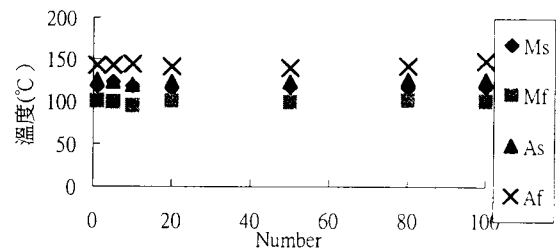


圖 7 熱循環次數與變態溫度圖

六、計畫成果自評

一般文獻都只討論 Ms、 ΔH 與 Ni、Mn、Ga 之間的定性關係，但經線性回歸的統計後，本研究進一步將 Ms、 ΔH 與 Ni、Mn、Ga 等成份之間的關係做一定量的分析，不僅可推測出各元素對 Ms 與 ΔH 的影響力大小，更可預估在不同成分比的情況下，其 Ms 與 ΔH 的大小為何，這顯然比只是做定性分析來的更具實用性。另外在 600°C~900°C 間做淬火，在 400°C~600°C 間做時效處理，以及在常溫與 500°C 間做熱循環等均對本合金系統之變態點影響不大，顯示其序化程度高，材料在使用時之穩定性高。

參考文獻

1. P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town and M.S. Peak, *Philos. Mag.*, **B**, 49 (1984) 295.
2. V.V. Kokorin and V.A. Chernenko, *Phys. Met. Metall.*, **68** (1989) 111.
3. S.J. Murray, M. Marioni, S.M. Allen, R.C. O'Handley and T.A. Lograsso, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 886.
4. V.A. Chernenko, *Scr. Metall.*, **40** (1999) 523.
5. H.C. Chen, *Master Thesis*, 2000, Dept. of Mechanical Engineering, National Taiwan University, Taiwan.
6. P.J. Webster and M.R.I. Ramadan, *J. Magn. Magn. Mater.*, **5** (1977) 51
7. J.B. Goodenough, "Magnetism and the Chemical bond", John Wiley & Sons, NT, 1963.