

Μαγνητομηχανικές ιδιότητες κραμάτων με μνήμη σχήματος

Δ. Μπουρδούνης^{1,3}, Π. Παππάς^{1,2}, Δ. Κουζούδης⁴, Ι. Παρθένιος^{2,3}, Κ. Γαλιώτης^{1,2,3}

1. Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

2. ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ, Πάτρα

3. ΔΙΠΜΣ στην «Επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών», Πανεπιστήμιο Πατρών

4. Γενικό Τμήμα, Πανεπιστήμιο Πατρών

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα Κράματα NiMnGa FePd και FeNiCoTi ανήκουν σε μια νέα κατηγορία ενεργών υλικών μνήμης σχήματος και ονομάζονται Μαγνητικά Κράματα με Μνήμη Σχήματος (MSMA-magnetic shape memory alloys). Τα υλικά αυτά εμφανίζουν υψηλές τιμές ανακτήσιμων παραμορφώσεων όταν εκτεθούν σε κατάλληλο μαγνητικό πεδίο. Ως πιο σημαντικό θεωρείται το κράμα NiMnGa γιατί μπορεί να ανακτήσει παραμορφώσεις έως και 6% σε θερμοκρασία δωματίου. Τέτοιες υψηλές τιμές ανακτήσιμων παραμορφώσεων εμφανίζουν μόνο τα κράματα με Μνήμη Σχήματος που ενεργοποιούνται θερμικά, ενώ είναι κατά πολύ υψηλότερες από αυτές που μπορούν να δώσουν τα πιεζοηλεκτρικά και τα μαγνητοδιαγνωστικά (magnetostrictive) υλικά. Το βασικότερο ίσως πλεονέκτημα των κραμάτων MSMA είναι ότι μπορούν να ανακτούν τις διαστάσεις τους με συχνότητα πολύ μεγαλύτερη των θερμικά ενεργοποιημένων κραμάτων SMA Τα μαγνητικά κράματα με μνήμη σχήματος βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών σε αρκετούς τομείς της βιομηχανίας και της τεχνολογίας, όπως στην αεροδιαστημική στην ρομποτική ως αισθητήρες ή/ και ενεργοποιητές.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται ο μαγνητομηχανικός χαρακτηρισμός κραμάτων NiMnGa και αξιολογείται η ικανότητα των υλικών αυτών να λειτουργούν ως ενεργοποιητές από τον προσδιορισμό των μηχανικών τάσεων που παράγουν, όταν εμποδίζονται να ανακτήσουν την αρχική τους παραμόρφωση.

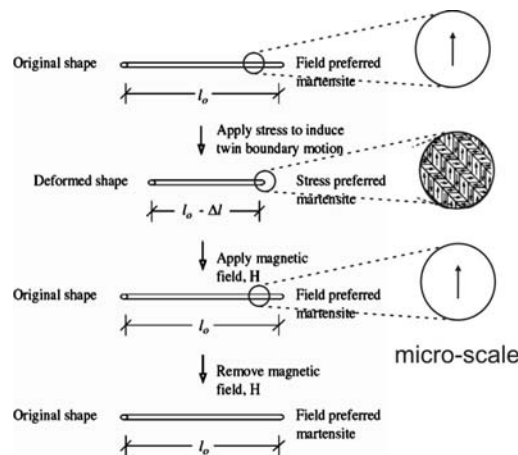
Μνήμη σχήματος, Ενεργοποιητής, Έξυπνα υλικά, Μαγνητικά υλικά

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μαγνητικά κράματα Μνήμης Σχήματος (NiMnGa, FePd και FeNiCoTi) ανήκουν σε μία νέα κατηγορία ενεργών υλικών, τα οποία μπορούν να ανακτούν παραμορφώσεις παρουσία μαγνητικού πεδίου. Το 1996 οι Ullakko *et al*[1] παρατήρησαν για πρώτη φορά ανακτώμενη παραμόρφωση της τάξης του 0,2% σε ένα περίπου στοιχειομετρικό δείγμα Ni₂MnGa. Όμως ήταν το 2002 όπου επετεύχθη ανακτήσιμη παραμόρφωση της τάξης του 10% από το κράμα Ni₄₉Mn₃₀Ga₂₁ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος[2].

Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο μαγνητικό φαινόμενο μνήμης σχήματος, που οφείλεται στον υψηλό βαθμό μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας, που εμφανίζεται στα κράματα αυτού του τύπου. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιγραφεί με την βοήθεια του Σχ. 1, ως εξής: Θεωρείται ράβδος κράματος μνήμης σχήματος με μήκος l_0 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η κρυσταλλική δομή του κράματος είναι μαρτενσιτική με μία ενιαία διδυμία. Όταν στην ράβδο, ασκηθεί αξονικά μια θλιπτική τάση 2-3MPa απουσία μαγνητικού πεδίου, το μήκος του μεταβάλλεται κατά Δl , επάγεται κίνηση διδυμιών και εμφανίζονται στο εσωτερικό του μαρτενσιτικές διδυμίες. Για λόγους απλότητας θεωρείται ότι οι μορφές διδυμίας στην μαρτενσιτική φάση είναι δύο: στην μία η μαγνητική ροπή «προτιμά» την διεύθυνση της τάσης, ενώ στην άλλη αυτήν του μαγνητικού πεδίου. Λόγω της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας η διεύθυνση της σκληρής μαγνήτισης αντιστοιχεί στην

διεύθυνση της τάσης και οι μαγνητικές ροπές της διδυμίας αυτής παραμένουν κλειδωμένες. Αντίθετα στην άλλη διδυμία η φορά της μαγνητικής ροπών συμπίπτει με την την διεύθυνση της μαλακής μαγνήτισης. Έτσι, όταν ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο ($\sim 2\text{T}$) εφαρμοστεί κάθετα στην διεύθυνση της τάσης η μαγνητική ροπή της διδυμίας προς την μαλακή μαγνήτιση θα τείνει να περιστραφεί, ώστε να γίνει παράλληλη με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την άσκηση πίεσης στην γειτονική διδυμία και άρα την επαγωγή κίνησης διδυμιών (detwinning), ώστε όλες μαζί να τείνουν να προσανατολιστούν προς το πεδίο. Τελικά μία διδυμία κυριαρχεί και το υλικό αυξάνει το μήκος του. Το θεωρητικό όριο της παραμόρφωσης Δl , που μπορεί να επιβληθεί με αυτό τον τρόπο είναι της τάξης του 6% και εξαρτάται από την πλεγματική παράμετρο $(1-c/a)$, όπου c και a είναι οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας κατά την διεύθυνση της μαλακής και της σκληρής μαγνήτισης αντίστοιχα[3,4].



Σχ.1 Το μαγνητικό φαινόμενο μνήμης σχήματος

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται ο μαγνητομηχανικός χαρακτηρισμός κραμάτων NiMnGa. Αρχικά μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης προσδιορίζονται οι θερμοκρασίες μετασχηματισμού από Μαρτενσίτη σε Ωστενίτη και αντίστροφα. Στην συνέχεια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κάτω από την θερμοκρασία μετασχηματισμού σε Ωστενίτη, προσδιορίζονται οι καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης για διάφορες τιμές του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου από 0.1 – 1 T με βήμα 0.05 T. Από αυτές τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης προσδιορίζεται το εύρος της υστέρησης σε έναν μηχανικό κύκλο (θλίψη με σταθερό ρυθμό και επαναφορά), καθώς και η κρίσιμη τάση για την έναρξη της κίνησης των διδυμιών (detwinning) με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, που είναι περίπου 0.3 MPa.

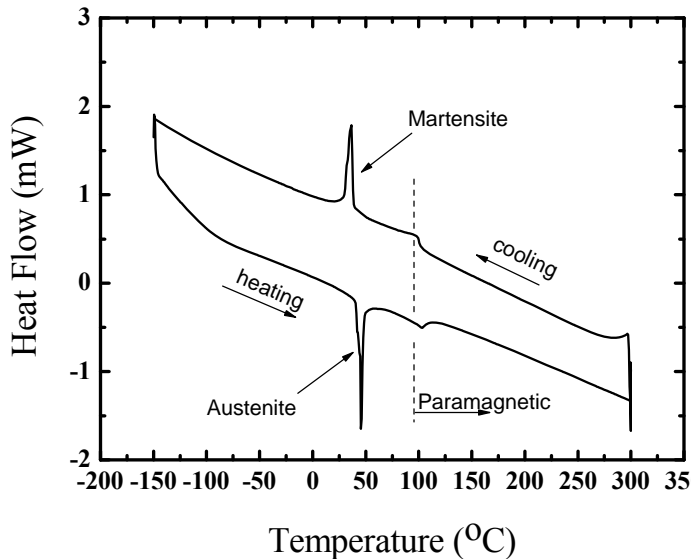
Τέλος, αξιολογείται η ικανότητα των υλικών αυτών να λειτουργούν ως ενεργοποιητές από τον προσδιορισμό των μηχανικών τάσεων που παράγουν, όταν εμποδίζονται να ανακτήσουν την αρχική τους παραμόρφωση.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ –ΣΥΖΗΤΗΣΗ

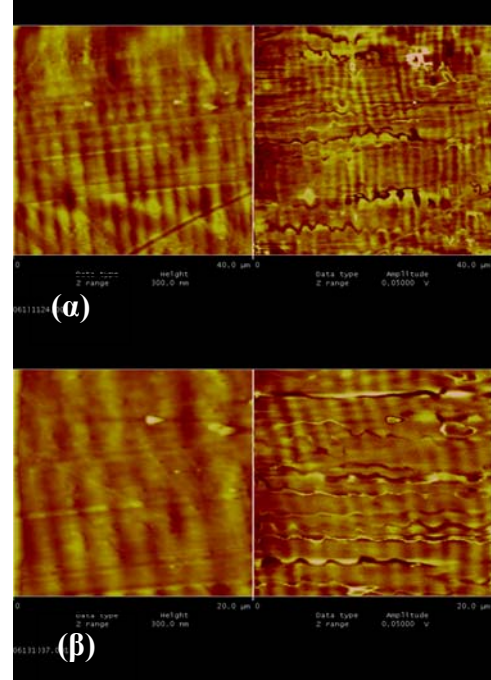
Για την διεξαγωγή των πειραμάτων που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκε δείγμα κράματος NiMnGa διαστάσεων $5 \times 2.5 \times 6 \text{ mm}^3$ της εταιρείας ADAPTAMAT, που εδρεύει στη Φιλανδία.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο μαγνητομηχανικός χαρακτηρισμός των μαγνητικών κραμάτων με μνήμη σχήματος, είναι αναγκαίο να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες μετασχηματισμού του μαρτενσίτη σε Οστενίτη και το αντίστροφο καθώς και η θερμοκρασία Curie T_c του υλικού πέρα από την οποία το υλικό είναι παραμαγνητικό. Έτσι

χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και πραγματοποιήθηκε στην συσκευή Q1000 της εταιρείας TA Inc και τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα του Σχ. 2, από όπου προσδιορίζονται οι θερμοκρασίες μετασχηματισμού A_s , A_f , M_s , M_f με τιμές 40.4, 51.4, 40.9 και 20.4 °C αντίστοιχα. Η θερμοκρασία Curie T_c προσδιορίστηκε στους 102 °C.



Σχ. 2 Οι μετασχηματισμοί που συμβαίνουν στο υλικό σε ένα κύκλο θέρμανσης – ψύξης στην DSC



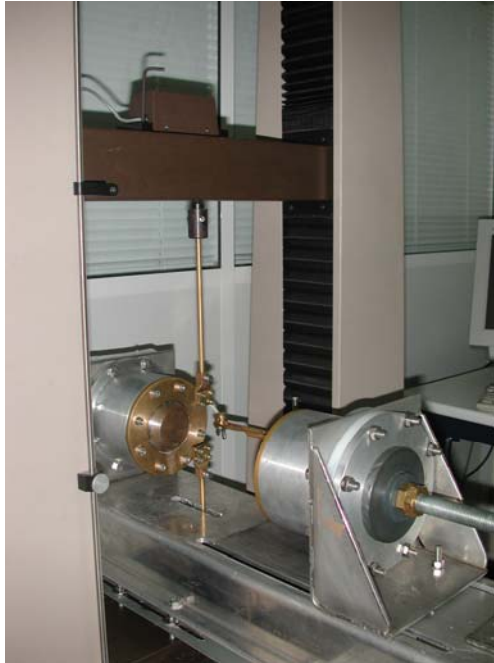
Σχ. 3 Φωτογραφίες της επιφάνειας του δείγματος από μικροσκόπιο Μαγνητικής δύναμης (MFM)

Η ύπαρξη μιάς ενιαίας μορφής διδυμίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καθώς και των μαγνητικών περιοχών στην επιφάνεια του δείγματος επιβεβαιώθηκαν μέσω μικροσκοπίας Μαγνητικής Δύναμης (MFM). Οι φωτογραφίες που δίνονται στο Σχ. 3 ελήφθησαν μέσω ενός μικροσκοπίου μαγνητικής δύναμης της εταιρείας Digital Instruments. Η φωτογραφία του Σχ. 3α ελήφθη σε λειτουργία Tapping, ενώ αυτή του Σχ. 3β ελήφθη μέσω της ακίδας του μικροσκοπίου, που ήταν επιχρισμένη με μαγνητικό υλικό Co-Cr. Το πάχος των μαγνητικών περιοχών του δείγματος κυμαίνεται από 1-3μm.

Ο μαγνητο-μηχανικός χαρακτηρισμός του δείγματος πραγματοποιήθηκε σε μια μηχανή εφελκυσμού/θλίψης Hounsfield H25KM, στην οποία είχε προσαρμοστεί δυναμοκυψέλη 20 N. Το απαιτούμενο μαγνητικό πεδίο προήλθε από έναν ισχυρό μόνιμο μαγνήτη που προσαρμόστηκε κατάλληλα στην μηχανή (Σχ. 4). Οι πόλοι του μόνιμου μαγνήτη είναι κυλινδρικοί με διάμετρο 50 mm και κατασκευασμένοι από NdFeB. Η μέγιστη ένταση του μαγνητικού πεδίου είναι 2 Tesla όταν η απόσταση μεταξύ των πόλων είναι 10mm και 0.03Tesla όταν η απόσταση γίνει 300mm. Σε όλα τα πειράματα μαγνητο-μηχανικού χαρακτηρισμού των υλικών η κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου ήταν κάθετη στην εφαρμοζόμενη τάση. Για την καταγραφή του μαγνητικού πεδίου χρησιμοποιήθηκε το ψηφιακό μαγνητόμετρο τύπου Hall, F.W. BELL 5080.

Αρχικά έγινε ο μηχανικός χαρακτηρισμός του δείγματος υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο και στην συνέχεια μετρήθηκε η ανακτήσιμη παραμόρφωση του δείγματος υπό σταθερή θλιπτική τάση ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

2.1 Μηχανική συμπεριφορά κραμάτων μνήμης σχήματος υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο

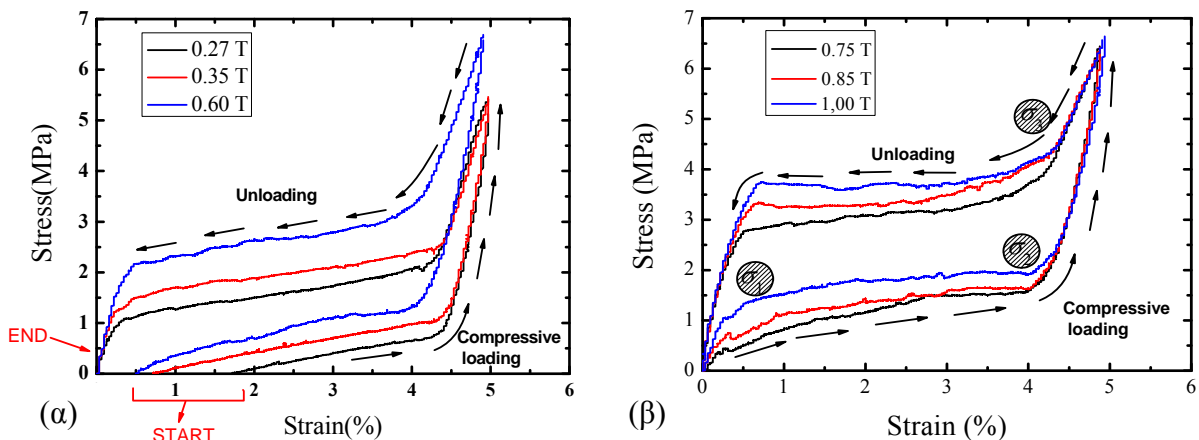


Σχ. 4 Πειραματική διάταξη για τον μαγνητο-μηχανικό χαρακτηρισμό κραμάτων μνήμης σχήματος

Στο δείγμα επιβάλλεται ένας μηχανικός κύκλος θλίψης-εφελκυσμού με σταθερό ρυθμό 0.3mm/min, υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο κάθετο στην διεύθυνση της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης. Πραγματοποιήθηκαν έξι τέτοιοι κύκλοι σε διάφορες τιμές της εντάσεως του μαγνητικού πεδίου. Η ένταση του πεδίου ήταν 0.27, 0.35, 0.60, 0.75, 0.85 και 1.00 T. Οι καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης φαίνονται στο Σχ. 5.

Αρχικά εμφανίζεται μία σχεδόν γραμμική σχέση μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης δείχνοντας έτσι μία ελαστική παραμόρφωση του δείγματος. Όταν η θλιπτική τάση φθάσει σε μια κρίσιμη τιμή σ_1 τα σύνορα των διδυμίων αρχίζουν να κινούνται και αρχίζει η διαδικασία detwinning μέχρι την τάση σ_2 όπου επικρατεί μία ενιαία μορφή διδυμίας. Οι παραμορφώσεις σε αυτήν την περιοχή είναι πλαστικής φύσεως.

Κατά την μηχανική εκφόρτιση και επειδή το υλικό όμως βρίσκεται εντός μαγνητικού πεδίου, ξεκινά μια υστερητική ανάκτηση της παραμόρφωσης όταν η τάση μειωθεί κάτω από την τρίτη κρίσιμη τιμή της σ_3 . Από το σημείο αυτό εμφανίζεται το φαινόμενο Μαγνητικής Μνήμης Σχήματος και κατά συνέπεια ο αντίστροφος μετασχηματισμός από την μορφή διδυμίας με μαγνητική ροπή παράλληλη στην διεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης σε αυτήν του Μαγνητικού πεδίου (Σχ 1). Οι τιμές των κρίσιμων αυτών τάσεων υπολογίστηκαν για το δείγμα NiMnGa και δίνονται στον πίνακα I.



Σχ. 5 Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης δείγματος NiMnGa υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο

Η υστέρηση στην καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης υποδηλώνει την ενέργεια, που απαιτείται για τον επαναπροσανατολισμό του κρυσταλλικού πλέγματος και ελευθερώνεται σε έναν

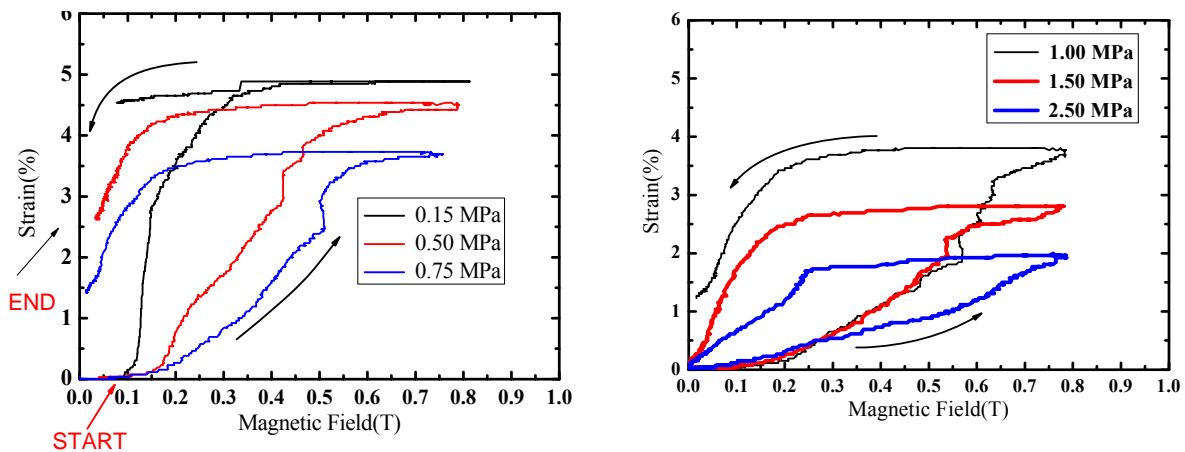
μηχανικό κύκλο φόρτισης - εκφόρτισης, δείχνοντας έτσι την συμπεριφορά απόσβεσης του υλικού. Τέλος παρατηρήσαμε ότι περαιτέρω αύξηση του μαγνητικού πεδίου από την τιμή 1T δεν δίνει καμία μεταβολή στις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης. Αυτό δείχνει ότι από αυτή την τιμή και πάνω το υλικό έχει φθάσει στον μαγνητικό κορεσμό.

Πίνακας I

Μαγνητικό πεδίο (T)	σ_1 (MPa)	σ_2 (MPa)	σ_3 (MPa)	Παραμένουσα παραμόρφωση (%)
0.27	1.08	2.23	0.71	1.72
0.35	1.43	2.52	1.24	0.70
0.60	2.17	3.30	1.19	0.50
0.75	2.76	3.50	1.55	0
0.85	3.33	3.91	1.67	0
1.00	3.74	4.22	1.94	0

2.2 Η ανακτήσιμη παραμόρφωση ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου υπό σταθερή θλιπτική τάση

Στο δείγμα NiMnGa, το οποίο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται στην ενιαία μορφή διδυμίας, όπου η μαγνητική ροπή είναι παράλληλη στην διεύθυνση της εφαρμοζόμενης μηχανικής τάσης, εφαρμόζεται σταθερή θλιπτική τάση κατά την διάρκεια ενός μαγνητικού κύκλου (μαγνητικής φόρτισης-εκφόρτισης) από 0 T σε 0.8 T και αντίστροφα. Πραγματοποιήθηκαν έξι τέτοιοι κύκλοι και η θλιπτικές τάση σε κάθε κύκλο ήταν 0.15, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 και 2.50 MPa. Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχ. 6.



Σχ. 6 Η ανακτώμενη παραμόρφωση λόγω μαγνητικού φαινομένου μνήμης σχήματος ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Από το σχήμα προκύπτει ότι όσο αυξάνεται η εφαρμοζόμενη θλιπτική τάση, η μέγιστη ανακτήσιμη παραμόρφωση μειώνεται, ενώ για την εμφάνιση του φαινομένου Μαγνητικής Μνήμης Σχήματος απαιτούνται πιο ισχυρά μαγνητικά πεδία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μαγνητικό πεδίο ενεργεί ενάντια στην συνδυασμένη επίδραση της τάσης διδυμίας, σ_{tw} , του υλικού αλλά και της εφαρμοζόμενης θλιπτικής τάσης. Όποτε απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για να δημιουργηθεί και να ενισχυθεί η μορφή διδυμίας με προτίμηση στον άξονα της μαλακής μαγνήτισης προς την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Όταν το μαγνητικό πεδίο ελαττώνεται τότε εμφανίζεται το αντίστροφο φαινόμενο, δηλ. η εξωτερική τάση

επαναδημιουργεί τις διδυμίες που προσανατολίζονται προς την κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης μηχανικής τάσης. Στα πλαίσια ενός απλού ενεργειακού μοντέλου, το φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί ως εξής: κατά την μαγνητική φόρτιση ο σχηματισμός διδυμιών του μαγνητικού πεδίου θα πραγματοποιηθεί όταν,

$$E_{mag} / \varepsilon_0 \geq \sigma_{ext} + \sigma_{tw} \quad (1)$$

Κατά την μαγνητική εκφόρτιση ο επανασχηματισμός των μορφών διδυμίας με μαγνητική ροπή παράλληλη προς την διεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης εμφανίζεται, όταν μειώνεται αρκετά η μαγνητική ενέργεια και η θλιπτική τάση μπορεί να υπερνικήσει την μαγνητική ενέργεια και την τάση διδυμίας, δηλ.

$$\sigma_{ext} \geq E_{mag} / \varepsilon_0 + \sigma_{tw} \quad (2)$$

Σε χαμηλά επίπεδα θλιπτικής τάσης, σε σχέση με την τάση που προκαλείται από την περιστροφή της διδυμίας, μόνο ένα μέρος των διδυμιών μετατρέπεται στην μορφή διδυμίας με μαγνητική ροπή παράλληλη προς την διεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, όταν το μαγνητικό πεδίο μηδενίζεται, το δείγμα να βρίσκεται σε μία ενδιάμεση κατάσταση και να περιέχει και τις δύο μορφές διδυμίας. Έτσι παρατηρούμε η παραμόρφωση του δοκιμίου να μην ανακτάται πλήρως και να έχουμε μία παραμένουσα παραμόρφωση.

Από το Σχ. 6 προσδιορίστηκαν η μέγιστη προκαλούμενη παραμόρφωση κατά την **μαγνητική φόρτιση** του δείγματος, η παραμένουσα παραμόρφωση κατά την **μαγνητική εκφόρτιση**, καθώς και οι κρίσιμες τιμές των μαγνητικών πεδίων για τους μετασχηματισμούς από την μία ενιαία μορφή διδυμίας στην άλλη. Τα χαρακτηριστικά αυτά μεγέθη δίνονται στον πίνακα II.

Πίνακας II

Θλιπτική τάση (MPa)	Μέγιστη παραμόρφωση (%)	Παραμένουσα Παραμόρφωση (%)	B₁ (T)	B₂ (T)	B₃ (T)
0.15	4.88	4.54	0.079	0.400	0.090
0.50	4.54	2.62	0.101	0.591	0.149
0.75	3.73	1.42	0.106	0.616	0.184
1.00	3.69	1.23	0.112	0.739	0.216
1.50	2.90	0.11	0.118	0.745	0.240
2.50	1.96	0.00	0.122	0.784	0.426

Έγινε μια διεξοδική μελέτη των μαγνητομηχανικών ιδιοτήτων των κραμάτων με μνήμη σχήματος. Μια τέτοια μελέτη αποτελεί ουσιαστικά το πρώτο βήμα για τον καθορισμό των ιδιοτήτων ενός τέτοιου υλικού ως ενεργοποιητή. Είναι προφανές ότι η επίδραση του μαγνητικού πεδίου, ενώ το υλικό είναι σε μαρτενσιτική κατάσταση του προσδίδει την ικανότητα να ανακτά το σχήμα του σε συχνότητες πολύ μεγαλύτερες από ότι τα ομοειδή κράματα μνήμης σχήματος θερμικής ενεργοποίησης. Αντίθετα μειονεκτούν στο ότι εμφανίζει χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και έτσι δεν είναι δυνατόν να λειτουργήσουν ως δομικά συστατικά ενός πολυλειτουργικού συστήματος. Αν συνδυαστούν με κατάλληλα ελαστομερικά υλικά δίνουν υβριδικά υλικά με ιδιαίτερες λειτουργίες και πληθώρα εφαρμογών.

3. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. K. Ullakko, et al., Appl. Phys. Lett., 1996, vol.69 (13), pp 1966-1968.
2. A. Sozinov, et al., Appl. Phys. Lett., 2002, vol.80, pp 1746-1748

3. O. Heczko, J. of Magn. and Magn. Mat. ,2005,vol. 290–291,pp 787–794
4. S. Murray and C. O’Handley, J. of Appl. Phys., 2001,vol 89,pp 1295-1301