

铁磁形状记忆合金 $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{24}$ 的 马氏体相变及其物理表征^{*}

高淑侠¹⁾ 王文洪¹⁾ 柳祝红¹⁾ 陈京兰¹⁾ 吴光恒¹⁾† 梁 婷²⁾ 徐惠彬²⁾
蔡 伟³⁾ 郑玉峰³⁾ 赵连城³⁾

¹⁾ 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

²⁾ 北京航空航天大学材料科学与工程系, 北京 100083)

³⁾ 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

(2001 年 5 月 25 日收到, 2001 年 8 月 8 日收到修改稿)

对 $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{24}$ 的单晶样品在马氏体相变过程中的相变潜热、磁性、电阻以及应变等物理序参量进行了测量. 测量结果表明, 不同的物理机制表征的相变温度有所不同. 利用马氏体相变的 G-T 关系予以分析, 解释了不同测量方法获得的相变温度差别的原因. 研究指出, Heusler 合金 Ni_2MnGa 的相变是分布晶格畸变类型, 磁结构的变化发生在第二步晶格的非均匀切变, 但相变应变与 G-T 模型有区别.

关键词: 马氏体相变, $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{24}$

PACC: 6470K

1 引 言

Heusler 合金 Ni_2MnGa 是目前为数不多的几种铁磁性的热弹性马氏体相变的形状记忆材料^[1]. 目前对它的研究主要集中在提高磁感生应变和形状记忆功能两方面^[2-5]. 马氏体正相变是一个原子非扩散型结构变化的过程, 会引起许多物理性质的改变. 虽然该材料的马氏体相变特征已有较多的报道, 但是多集中在结构以及马氏体相变温度和组分的关系上^[6,7]. 对结构相变所引起的物理参数的变化, 以及这些物理参数变化之间的关系则研究较少.

由于结构的变化会直接导致材料自由能的变化, 相变前后不同的电子散射机制和不同的磁结构, 以及马氏体变体及亚结构的移动和取向, 材料的电阻、磁性和应变会发生相应的突变. 也可以观察到热力学方面, 如相变潜热的释放和吸收. 基于这些物理变化, 各种不同的测量相变温度的方法已被广泛使用. 我们过去也采用这种方法对该材料的马氏体预相变和中间马氏体相变进行了系统的研究^[8,9]. 本文通过对比测量 $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{24}$ 单晶在马氏体相变过

程中交流磁化率、磁化强度、电阻、样品长度等物理量的变化以及相变潜热, 发现不同物理参量所表征的相变温度点和相变弛豫过程是不同的. 通过分析不同测量方法获得的相变温度的差异和研究各种物理序参量之间的关系, 我们认为, Heusler 合金 Ni_2MnGa 的马氏体相变接近 G-T 模型^[10] 所描述的逐步晶格畸变相变机制. 第一步晶格均匀切变可以造成相变潜热的发生和电阻变化, 但对磁结构没有影响, 第二步晶格非均匀切变方引起磁结构的变化. 通过磁感生应变的测量, 我们证明了, 与 G-T 模型所描述的应变机制不同, 该材料的相变应变产生在第二步晶格畸变过程. 通过分析和对比, 这些测量方法中, 差热分析和电阻测量可以描述相变的全过程, 磁测量可以详细描述磁结构的变化, 而应变测量则由于涉及较多的内禀因素, 因此反映的相变温度漂移较大, 但却能真实反映亚结构的变化.

2 实验方法

合金的原料是纯度为 99.95% 的 Ni, Mn 和 Ga

^{*} 国家自然科学基金(批准号 59871062)资助的课题.

[†] 联系人.

单质金属. 组分为 $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{24}$ 的单晶样品利用 MCGS-3 设备, 采用提拉法在高纯氩气中沿 [001] 方向生长. 其生长参数: 生长速率为 15—30 mm/h, 籽晶杆转速为 30r/min. 生长后的单晶在真空石英管中 800℃ 高温退火 4d, 然后快速冷却至室温, 保持高度有序的 $L2_1$ 结构. 单晶的取向由 X 射线背反射 Laue 法确定. 在单晶棒纵向相同位置切下尺寸为 1 mm × 1 mm × 2 mm 和 2 mm × 2 mm × 2 mm 的样品分别进行磁性、电阻、差热和应变测量. 交流磁化率实验所用的交流磁场为 5 Oe, 频率为 77 Hz. 磁化强度的温度关系测量采用超导量子干涉器件磁强计 (SQUID), 电阻测量采用标准的四端法, 电流平行于样品的 [001] 方向. 应变的测量采用标准形变电阻方法在 [001] 生长方向进行测量. 变温测量过程中的加热和冷却速率均为 0.02 K/s.

3 结果与讨论

表 1 差热分析 (DSC)、电阻、SQUID 交流磁化率以及应变表征的马氏体正 (降温) 相变开始温度 M_s 和结束温度 M_f , 以及逆 (升温) 相变的开始温度 A_s 和结束温度 A_f

	M_s/K	M_f/K	A_s/K	A_f/K	$\Delta T = (A_f - M_s)/\text{K}$
DSC 曲线	290	281	288	297	7
$R-T$ 曲线	290	281	288	297	7
$M-T$ 曲线	286	283	290	293	7
$\chi-T$ 曲线	286	283	290	293	7
$\lambda-T$ 曲线	286	283	290	293	7

伴随马氏体正相变和逆相变, 材料的一些物理参量, 如电阻、交流磁化率以及长度等都会发生相应的变化, 同时伴有明显的相变潜热的吸收和释放过程. 表 1 给出分别由差热分析和电阻、交流磁化率、低场磁化强度以及应变测量表征的马氏体正相变开始温度 M_s 和结束温度 M_f , 以及逆相变的开始温度 A_s 和结束温度 A_f 等四个热力学特征温度. 可以看出, 通过差热分析和电阻测量获得的相变温度是一致的, 交流磁化率和低场直流磁化强度测量获得的相变温度是一致的. 应变测量的四个特征温度与磁测量接近. 但是, 差热和磁测量获得的结果不尽相同. 这说明测量的物理量不同其结果表征的马氏体相变的特征温度会有少许变化. 也就是说在马氏体相变过程中材料的不同物理序参量的突变并不是发生在相同的温度点. 但是, 这些测量所表征的马氏体转变的温度滞后均为 $\Delta T = 7\text{K}$ ($\Delta T = A_f - M_s$), 热滞

后不随所测量的物理量的不同而变化. 这表明这些物理参量的变化是来源于同一个系统自由能变化引起的相变.

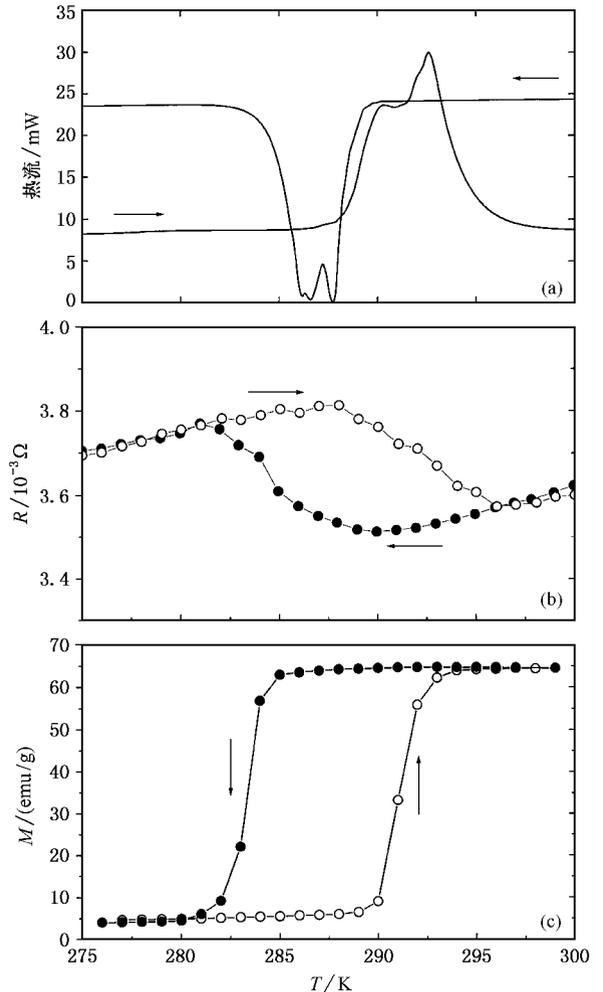


图 1 $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{24}$ 单晶差热分析 (a) 电阻 (b) 磁化强度 (c) 随温度变化的曲线

如果单纯分析电阻测量和磁测量表征的相变温度间隔的差别, 马氏体相变前的晶格软化过程是一个可能的解释. 根据马氏体转变的 Clapp 局域软形核理论^[11], 当温度接近 M_s 时会发生声子软化, 这种软化存在于母相点阵的一些特殊区域, 这会在电阻上表现出来. 但磁结构在此时没有很大的变化. 所以降温时的电阻变化较磁结构变化提前到来, 在相对较高的温度表征马氏体相变.

但是, 对比电阻测量和差热分析的结果, 以上假定即产生矛盾. 由图 1 可见, 相变潜热自 290 K 即已产生. 这意味着结构相变的开始, 而非声子软化的开始. 因此, 电阻的变化与差热分析同样标志着材料结

构相变的过程.如何正确解释磁测量的相变温度间隔与差热分析和电阻测量的差别,涉及到本材料马氏体相变的过程.以往研究已经证实, Ni_2MnGa 合金的马氏体相变的最后结果为立方结构以 c 轴缩短大约 6% 的形式成为四方结构,同时伴有浮凸,宏观应变和孪晶界等亚结构的产生.不计中间过程, Ni_2MnGa 的马氏体相变与早期 Bain 模型^[12] 最接近,但无法解释已经观察到的马氏体变体的多样性.考虑到中间过程的 K-S 模型^[13] 和西山^[14] 关系,能够解释马氏体变体的多样性,但无法说明本材料的浮凸和宏观应变.涉及宏观应变和浮凸的 G-T 模型^[10] 与本材料最为类似.相变的主要过程是分为首先产生晶格的均匀切变,然后产生不均匀切变两步,而且形成马氏体晶格的是第二步.这样,两步晶格变化都可以产生相变潜热和电阻变化.所以,电阻测量和差热分析获得了相同的特征温度,而与磁测量的不同.

基于磁晶各向异性的交流磁化率和磁化强度测量则只对磁晶各向异性敏感.真正的马氏体四方晶格是在第二步结构变化时产生的,四方晶格的低对称性引起了磁测量的曲线突变,这是磁测量表征的马氏体相变温度较低的原因.用 G-T 模型能够解释差热、电阻和磁性测量的异同.以分步晶格畸变的形式实现马氏体相变是一个普遍现象,可以预期,精细控制温度的 X 射线和中子衍射测量能够对以上结论给出直接的证明.

但是,基于 FeNiC 合金的 G-T 模型预期宏观应变产生在马氏体晶格形成之前,下面可以看到,这和 Ni_2MnGa 材料中测到的结果是不一致的.

在第二步结构变化的过程中,马氏体变体的自协作已经开始,其表现为变体之间孪晶界的运动,变体开始长大.如果部分马氏体变体形成择优取向,样品的形状会有一个很大的变化,即宏观应变,如图 2 所示.图 2 中样品的应变是在不加外应力和磁场时测到的.对比图中电阻和交流磁化率的温度曲线,可以看到,应变的突变晚于电阻变化而和磁结构基本一致.这就是说,相变第一步的晶格变化并没有像 G-T 模型预期的那样,产生宏观形变.为进一步证明这一点,测量了外加磁场作用下的应变温度曲线.

图 3 给出了外加磁场在两个不同方向作用在样品上,对由相变产生的应变的影响.由图可见 1) 当外加磁场与内禀的应变平行时(曲线 a),可使样品形变增大 3 倍; 2) 当外加磁场与内禀应变垂直时(曲线 b),可以产生与内禀应变方向相反的形变; 3)

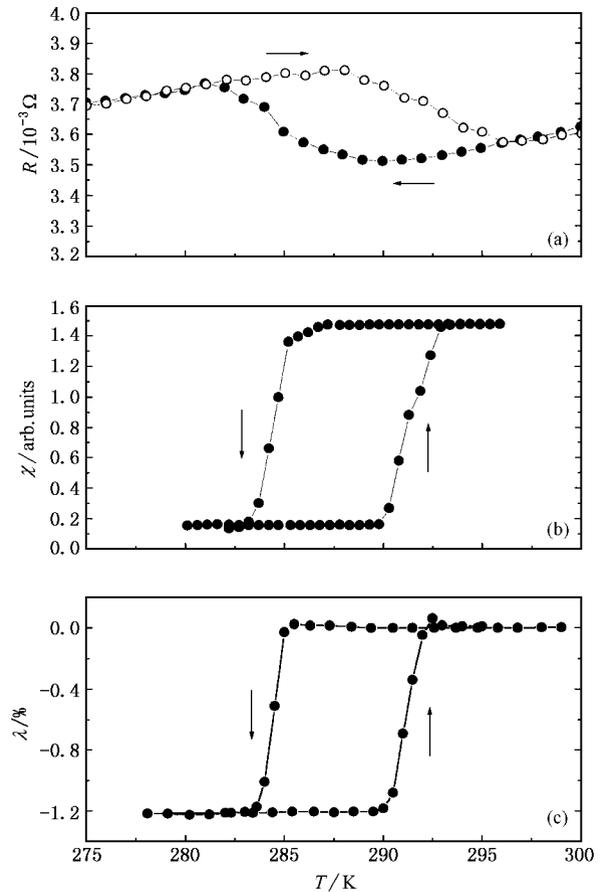


图 2 $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{24}$ 单晶电阻 (a) 交流磁化率 (b) 以及应变 (c) 随温度变化的曲线

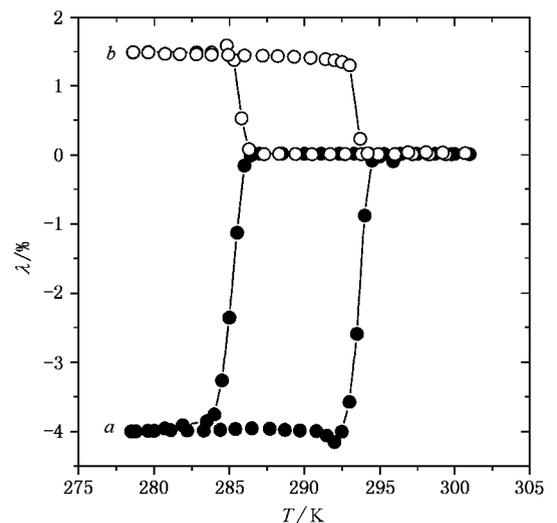


图 3 $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{24}$ 单晶样品在 1.5T 磁场作用下的应变 λ 与温度 T 的关系曲线

外加磁场并不产生温度漂移.以往工作已经证明,外

加磁场可以增强样品形变的来源是磁场对马氏体变体和孪晶界的驱动作用^[4].图3的结果证明,应变产生在马氏体晶格形成之后,而此前的第一步晶格畸变并没有产生明显的宏观应变.否则,图1中的应变曲线将显示两个应变台阶.一个是,第一步晶格变化产生的应变(此时磁场没有驱动作用),第二个是产生马氏体变体后,磁场驱动孪晶界移动造成的应变.

图2中应变曲线和磁测量曲线的突变温度基本一致,这代表了大多数完整性好的单晶样品的测试结果.但是,我们也确实观察到应变突变落后于磁性的突变^[15].应变突变的产生除依赖于马氏体的晶格形成之外,还取决于马氏体变体的择优取向.而择优取向是通过孪晶界的移动来实现的.这使得其物理机制更为复杂,样品中的缺陷和内应力有可能对孪晶界的移动起阻碍作用,最终导致应变突变的温度漂移.因此,用应变这一物理量来表征本材料的马氏体相变,较磁测量、电阻测量和差热分析等方法受材料的内禀因素影响是最大的.但是,它却是材料内

部马氏体变体和孪晶界移动的最直接的宏观表征.

4 结 论

通过对铁磁性 Heusler 合金 $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{24}$ 的马氏体相变过程中的热学、磁性、电阻以及应变等物理量的对比测量,采用的不同的测量方法获得的物理序参量的变化都明显地反映了马氏体相变,是观察相变的有效方法.发现不同的物理序参量在相变过程中的不同温度阶段发生改变,代表了相变过程中晶体结构,磁结构,马氏体变体和孪晶界等亚结构等不同层次的物理性质的变化特点.通过分析这些物理参量的温度关系,本文第一次提出:1)本材料的相变很可能类似 G-T 关系,是分布进行的,但有待于进一步的结构测试的直接证明;2)G-T 关系可以解释第二步的晶格变化引起了磁结构变化,但与之不同的是应变也在第二步产生,并非第一步.这说明本材料相变是复杂的,可能需要新的模型.

- [1] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L and Peak M S 1984 *Philos. Mag.*, B **49** 295
- [2] Wu G H, Chen J L, Yu C H, Gao S X, Zhan W S, Wang Z, Zheng Y F and Zhao L C 1999 *Appl. Phys. Lett.*, **87** 2990
- [3] Murray S J, Marioni M, Allen S M and O'Handley R C 2000 *Appl. Phys. Lett.*, **77** 886
- [4] Wang W H, Wu G H, Chen J L, Yu C H, Gao S X, Zhan W S, Wang Z, Zheng Y F and Zhao L C 2000 *Appl. Phys. Lett.*, **77** 3245
- [5] Wang W H, Wu G H, Chen J L, Yu C H, Gao S X, Zhan W S, Wang Z, Zhang Y F and Zhao L C 2000 *J. Phys.: Condens. Matter*, **12** 6278
- [6] Liu Z H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 233 (in Chinese) [柳祝红等 2001 物理学报 **50** 233]
- [7] Vasil'ev A N, Bozhko A D, Khovailo V V, Dikshtein I E, Shavrov V G, Buchelnikov V D, Matsumoto M, Suzuki S, Takagi T and Tani J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1113
- [8] Wang W H, Chen J L, Wu G H and Zhan W S 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 2607
- [9] Ao-Ling *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 793 (in Chinese) [敖玲等 2001 物理学报 **50** 793]
- [10] Clapp P C 1973 *Phys. Status solidi B* **57** 561
- [11] Bain E C 1924 *Trans. AIME*, **70** 25
- [12] Kurdjumov G, Sachs G 1930 *Z. Physik*, **64** 325
- [13] Nishiyama Z 1934 *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. First Ser.* **23** 638
- [14] Greninger A B, Troiano A R 1949 *Trans. AIME* **185** 590
- [15] Yu C H, Wang W H, Chen J L, Wu G H, Yang F M, Tang N, Qi S R, Zhan W S, Wang Z, Zheng Y F and Zhao L C 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 6292

Martensitic transformation and physics characterization of ferromagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{24}$ *

Gao Shu-Xia¹⁾ Wang Wen-Hong¹⁾ Liu Zhu-Hong¹⁾ Chen Jing-Lan¹⁾ Wu Guang-Heng¹⁾ Liang-Ting²⁾ Xu Hui-Bin²⁾
Cai Wei³⁾ Zheng Yu-Feng³⁾ Zhao Lian-Cheng³⁾

¹⁾ (State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

²⁾ (Department of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

³⁾ (School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(Received 25 May 2001; revised manuscript received 8 August 2001)

Abstract

We have measured the transformation temperature of $\text{Ni}_{52.2}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{24}$ single crystalline sample by various methods, such as DSC, magnetization, ac magnetic susceptibility, dc resistance, and transformation strain. Comparing the experimental results between each other, we found that, due to the different physical mechanism, various measuring methods will give different martensitic transformation temperatures. Based on these observations, we suggest a multi-step lattice deformation for the transformation of NiMnGa, which is similar to the G-T relation. The whole process of transformation can be observed by DSC and R-T measurements, while the magnetic measurements is only sensitive to the formation of martensitic lattices. The measurement on transformation strain is not so reliable for the transformation temperature as the other measurements, but it really reflects the situation of the sub-structures, such as twin boundaries, variants and defects in the material.

Keywords: Martensitic transformation, Ni_2MnGa

PACC: 6470K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59871062).