

铁磁形状记忆合金 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 马氏体相变热滞后的研究*

王文洪 柳祝红 陈京兰 吴光恒

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室,北京 100080)

梁 婷 徐惠彬

(北京航空航天大学材料科学与工程系,北京 100083)

蔡 伟 郑玉峰 赵连城

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150001)

(2001 年 5 月 2 日收到,2001 年 8 月 21 日收到修改稿)

用相界面摩擦原理计算了 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 单晶样品在马氏体相变过程中由于相界面摩擦所消耗的能量. 计算结果表明,克服相界面摩擦所需要的能量为 13.14 J/mol, 仅占相变潜热的一小部分. 另外,精细的交流磁化率测量样品的转变循环回线结果表明,相变热滞后的大小和马氏体的转变百分数成正比,从而进一步证明了热弹性马氏体相变的热滞后来源于相界面推移过程中的摩擦.

关键词:马氏体相变, Ni_2MnGa

PACC: 6470K

1 引 言

1984 年,Webster 等人发现 Heulser 合金 NiMnGa 中存在热弹性马氏体相变(martensitic transformation)^[1]. 期间只对该材料的基本物理性质进行了一些研究,但多集中在结构及马氏体相变温度和组分的关系上^[1-5]. 1996 年,O'Handley 等人发现这种材料的磁感生应变(magnetic-field-induced strain)之后,人们对它的研究便转移到提高磁感生应变和形状记忆功能两方面^[6-10]. 但是,迄今为止,对于该材料马氏体相变动力学(马氏体形核与长大)方面的研究很少,对其相变的热滞后的研究目前尚未见报道. 本文根据一个关于热弹性马氏体相变热滞后的相界面摩擦模型^[11],计算了 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 单晶样品在马氏体相变过程中由于相界面摩擦所消耗的能量. 另外,通过精细的交流磁化率实验测量样品的转变循环回线结果表明,相变热滞后大小和马氏体转变百分数成正比.

2 实验方法

合金的原料纯度为 99.95% 的 Ni, Mn 和 Ga 单质金属. 将原料按组分为 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 的分子式配制. 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. 其生长参数为: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 4 天,然后快速冷却至室温,保持高度有序的 L_{21} 结构. 单晶样品的取向由 X 射线背反射 Laue 法确定. 在单晶棒切下尺寸为 1 mm × 1 mm × 2 mm 的样品进行交流磁化率测量. 实验所用交流磁场为 400 A/m, 频率为 77 Hz. 所有变温测量过程中加热和冷却速率均为 0.02 K/s.

3 结果与讨论

描述热弹性马氏体转变的两个基本性质是可逆性和热滞. 这里可逆性是指转变可以向两个(冷却和

* 国家自然科学基金(批准号 59871062)资助的课题.

加热)方向进行,也就是热弹性.这是热弹性马氏体相变有形状记忆的基础.如果马氏体转变及其逆转不在同一条路径上,那就是正逆转变之间存在一个热滞.一个完整的马氏体转变和逆转变的循环,可以用实验测到的转变回线来描述.按照 Kaufman 和 Cohen 的理论^[12],马氏体转变的自由能变化为

$$\Delta G = \Delta G_{ch} + \Delta G_e + \Delta G_s, \quad (1)$$

其中 ΔG_{ch} 为化学自由能(焓变和熵变)变化, ΔG_e 为弹性能变化, ΔG_s 为母相和马氏体相的相界面变化产生的能量变化,即界面能.对于化学自由能已了解得较清楚,并有不少理论和实验方法进行计算和测量.弹性能既是热弹性马氏体转变的主要阻力之一,又是逆转变的重要驱动力之一.另外,许多研究者认为马氏体转变的热滞后来源于相界面的推移过程中的摩擦^[11,13].按照这种观点,图 1 给出理想情况下马氏体转变回线.图(a)表示如果没有相界面引起的摩擦,转变曲线应该是热力学平衡转变路径(图中虚线 ab),但是由于存在因为应变引起的弹性能,转变曲线是斜线 cd (如果没有弹性应变能,转变曲线是 ab);图(b)表示如果存在相界面引起的摩擦,则 cd 应劈裂为左右分开的两条线,从而形成一个具有热滞的转变回线 $efgh$.

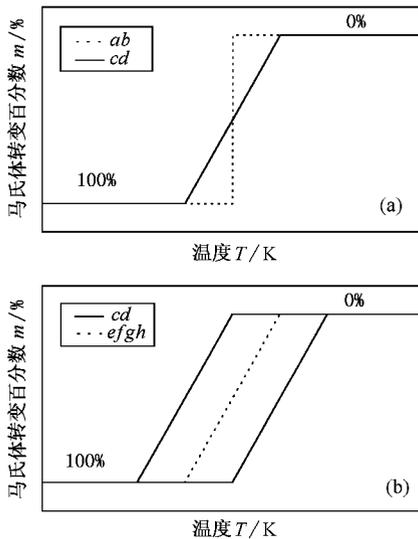


图 1 理想情况下热弹性马氏体转变回线的类型
(a)为无界面摩擦 (b)为有界面摩擦

图 2 给出单晶 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 样品的交流磁化率 χ 与温度 T 的关系曲线.由于四方结构马氏体的磁晶各向异性大于具有立方结构的母相,所以在发生马氏体变体相变时交流磁化率的温度曲线会急剧

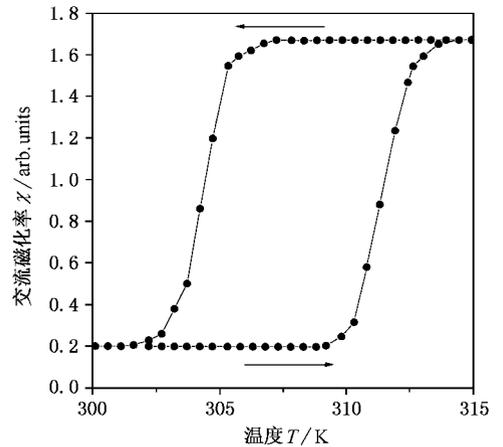


图 2 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 单晶样品交流磁化率随温度变化的曲线

降低.由图 2 可以看出样品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 4 个特征温度分别为 306, 303, 310 和 313K,温度滞后仅为 $\Delta T = 7\text{K}$ ($\Delta T = A_f - M_s$),属于典型的热弹性马氏体相变.

根据以上所述,马氏体热滞来源于相界面的摩擦理论,基于马氏体百分数 m 和温度是线性关系, Deng 等人建立了一个热弹性马氏体相界面的摩擦模型^[11],该模型以马氏体转变百分数 m 为序参量,并且引入了摩擦函数.根据该模型,在无外力时,系统自由能函数 F 和摩擦函数 F_r 可以表示为

$$\begin{cases} F = a + bm + cm^2, \\ F_r = H_r - T \cdot S_r, \end{cases} \quad (2)$$

其中 m 为马氏体转变百分数, a , b 和 c 为温度函数, H_r 和 S_r 分别为摩擦焓和摩擦熵.现在把图 2 重新绘成图 3,可见样品的转变回线的线性部分在 (10—90)% 的范围内.热弹性马氏体转变是一种热弹性平衡态,描述这种状态的方程为状态方程.因为相变时降温 and 升温的状态方程可以写成 $L_c = m + j_c T + k_c = 0$ 和 $L_h = m + j_h T + k_h = 0$,其中 j_c , k_c , j_h 和 k_h 为常数,所以在转变回线(图 2)降温 and 升温的线性部分选取实验点进行拟合,得到的状态方程为

$$\begin{cases} L_c = m + 0.37T - 113.5, \\ L_h = m + 0.29T - 90.8. \end{cases} \quad (3)$$

按照 Deng 的模型^[11],系统自由能函数 F 和摩擦函数 F_r 可以根据状态方程获得.在冷却过程中 $L_c = 0$,在加热过程中 $L_h = 0$.另外,由于马氏体转变百分数 m 是相变序参量,驱动马氏体转变或推动界面移

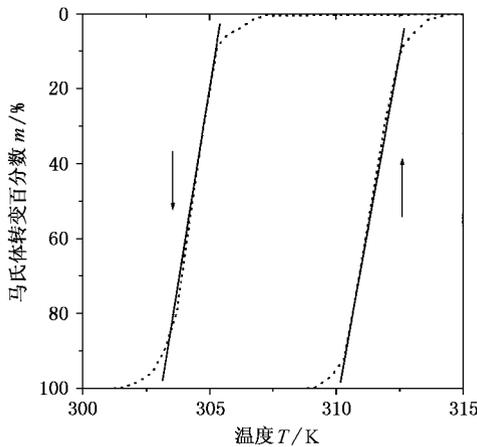


图3 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 单晶样品的马氏体转变回线
.....为实验曲线, ——为对实验曲线的冷却和加热段的
线性部分拟合结果

动的力可以表示为 $f_d = -\frac{\partial F}{\partial m}$, 而抵抗界面移动的阻力为摩擦力 $f_r = -\frac{\partial F_r}{\partial m}$. 所以当 1) $f_d < f_r$ 时, 体系处于静态; 2) $f_d \geq f_r$ 时, 转变方式为非热弹性; 3) $f_d = f_r$ 或 $f_d = -f_r$ 时, 体系处于转变态. 如果 $f_d = f_r$, 则 $L_c = \frac{\partial F}{\partial m} - \frac{\partial F_r}{\partial m} = 0$, 如果 $f_d = -f_r$, 则 $L_h = \frac{\partial F}{\partial m} + \frac{\partial F_r}{\partial m} = 0$, 故

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial m} &= \frac{1}{2}(L_c + L_h) = 0, \\ \frac{\partial F_r}{\partial m} &= \frac{1}{2}(-L_c + L_h) = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

联合(3)和(4)式, 可得

$$\begin{aligned} F &= (0.33T - 102.15)m + 0.5m^2 + A, \\ F_r &= (0.04T - 11.35)m. \end{aligned} \quad (5)$$

根据 Kaufman 和 Cohen^[12], 1mol 可发生马氏体转变物质的自由能为

$$G = G_0 + g_{ch}m + g_em + g_sm, \quad (6)$$

其中 G_0 为 100% 母相时的自由能, g_{ch} , g_e 和 g_s 为 100% 马氏体时化学自由能、弹性能和界面能. 而 $g_{ch} = \Delta H - T\Delta S$. 另外, Martynov 等人研究了单轴压和拉应力对单晶样品 Ni_2MnGa 马氏体相变温度影响的实验^[41], 得到单轴应力与相变温度的关系为 $d\sigma/dT = 2.5\text{MPa/K}$. 由 Clausius-Clapeyron 方程可得到

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S}{\epsilon \cdot V} = -\frac{\Delta H}{\epsilon \cdot T \cdot V}, \quad (7)$$

其中 σ 为单轴应力, ϵ 为转变应变, ΔS 为摩尔熵变,

ΔH 为摩尔焓变. 而对 Ni_2MnGa , $V = 32\text{cm}^3/\text{mol}$, $\epsilon = 0.065^{[1]}$. 由(7)式得 $\Delta S = -5.2\text{J/mol}\cdot\text{K}$. 另外, 平衡温度由 Tong 和 Wayman 公式确定^[14]:

$$T_0 = \frac{1}{2}[M_s + A_f]. \quad (8)$$

对于本文单晶样品的 $M_s = 306\text{K}$, $A_f = 313\text{K}$. 由(8)式得 $T_0 = 309.5\text{K}$. 由(7)式得 $\Delta H = -1609.4\text{J/mol}$. 如果将上面计算的 ΔH 和 ΔS 的数值代入(6)式, 则有

$$G = G_0 + (-1609.4 + 5.2T_0)m + (g_e + g_s)m. \quad (9)$$

很明显, F 和 G 是同一物理量, 彼此应该相等, 则

$$NF = G, \quad (10)$$

其中 N 为一个转换因子常数. 在这里 AN 和 G_0 均表示 100% 母相时的自由能, 故 $AN \equiv G_0$. 比较等式两端 Tm 项的系数, 可得转换因子常数 N 为

$$N = 15.75. \quad (11)$$

按照 Deng 定义的克服界面摩擦所消耗的能量 $F_r = H_r - T \cdot S_r$, 由求得的 Ni_2MnGa 单晶样品的摩擦函数的表达式(5), 再乘上转换因子 N , 则得 H_r 和 S_r 分别为 -185J/mol 和 $-0.63\text{J/mol}\cdot\text{K}$. 另外, 根据计算的平衡温度 $T_0 = 309.5\text{K}$, 所以在(10—90)%的线性范围内, 由于界面推移所消耗的能量 $F_r = 9.98\text{J/mol}$. 按照文献[11]的假定, 转变回线的面积与相界面推移摩擦的消耗能量成正比. 因此, 可以近似求得一个转变循环在界面摩擦上消耗的能量. 由图3计算得线性[(10—90)%]范围转变回线的面积为 ΔA [(10—90)%] = $530\% \text{K}$, 于是单位回线面积所代表的耗能为

$$\begin{aligned} \Delta F_r &= F_r/\Delta A[(10-90)\%] \\ &= 1.88 \times 10^{-2}(\text{J/mol})\% \text{K}, \end{aligned} \quad (12)$$

再由图3计算得整个转变回线的面积为 $\Delta A(100\%) = 698\% \text{K}$, 于是, 一个完全转变循环的摩擦耗能为 $F_r = [\Delta F_r] \times [\Delta A(100\% \text{K})] = 13.14\text{J/mol}$.

表1 单晶样品 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 和其他热弹性马氏体相变的热力学参数比较

样品	ΔT /K	T_0 /K	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol·K)	F_r (J/mol)
Cu29%Zn3%Al ^[11]	10	254	-416.2	-1.42	21.2
Cu14%Al2.5%Ni ^[15]	10	303	-515.0	-1.70	19.0
$\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ ^[本文]	7	309.5	-1609.4	-5.2	13.2

与 Ni_2MnGa 合金相比, 表1给出几种同样具有热弹性马氏体相变的材料热力学参数. 可见, 对于具

有热弹性马氏体相变的材料,相变消耗于界面摩擦的能量仅占转变时所释放或吸收能量的很小一部分.

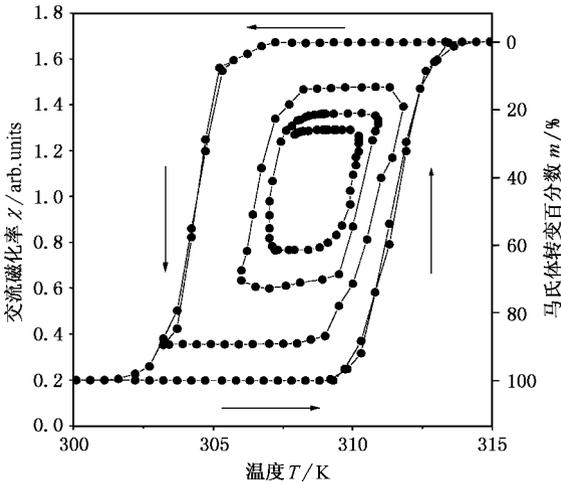


图4 单晶样品 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 的马氏体转变循环曲线

图4给出 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 单晶样品的交流磁化率随温度循环变化的曲线.测量过程中当冷却到 $M_s - M_f$ 温度之间,然后给以反向温度,使之加热,得到部分转变的循环曲线.由于四方结构马氏体的对称性小于具有立方结构的母相,所以 χ 值的大小可以说明马氏体变体体积分量的变化.由图4可以看到,如果在冷却过程中,突然改变为加热,逆转变并不立即开始,而是有一段滞后,仔细观察发现,这一段滞后较小,开始逆转变温度要低于 A_s .同样,这时如果改加热为冷却时,马氏体转变也并不立即开始,而是同样有一段滞后,转变开始温度要高于 M_s .对于具有热弹性马氏体转变的单晶,在 M_s 点以下,随着温度的降低,已生成的马氏体会继续长大,对应马氏体百分数的增多.当温度停止下降,马氏体停止长大.下降到 M_f 温度后,马氏体长大到最终尺寸,母相全部转变为马氏体相.这时再继续冷却,马氏体不再长大.所以在相变过程中,马氏体的数量和某一温度相对应,亦即马氏体百分数只是温度的函数.由于马氏体相和母相之间的相界面和马氏体的形成百分数成正比.如以上所述,在马氏体长大过程中,界面推移过程有界面摩擦,在图4的转变循环过程中,随着每次循环转变,生成的马氏体百分数减小,相界

面摩擦耗能也将减小,则相变过程所要克服界面摩擦所需能量就降低,热滞后减小.由图4可以看出,当生成的马氏体百分数减小到30%时,热滞后减小到2K.将图4画成热滞后后温度 $\Delta T - m$ 曲线(见图5),可以看出 ΔT 和 m 成正比.

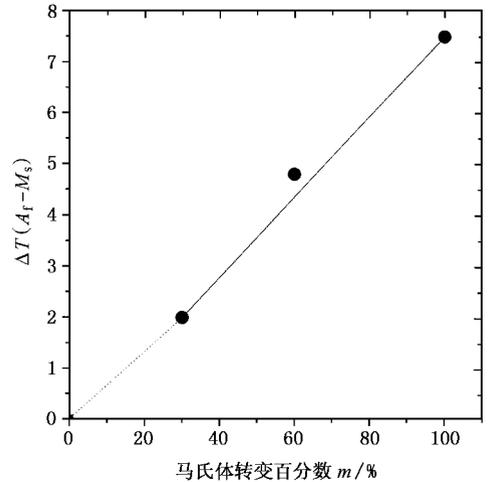


图5 单晶样品 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 的热滞后后温度 ΔT 和 m 的曲线

另外,由图4还可以看出,转变循环曲线不和两相平衡温度相对称,这说明相界面向两个(冷却和加热)方向推移的摩擦不相等.而在上面计算中假设两个方向的摩擦是对称的.此外,这里需要说明,马氏体相变中变体在移动或重组的过程是通过孪晶界的运动来实现的,而要克服孪晶界面摩擦也需要能量.但是,与相界摩擦引起热滞后不同,孪晶界推移过程是弹性能变化,是可逆的,所以并不引起热滞后.

4 结 论

用相界面摩擦原理计算了 $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ 单晶样品在马氏体相变过程中由于相界面摩擦所消耗的能量.计算结果表明,克服相界面摩擦所需要的能量为 13.14J/mol ,其仅占相变潜热的一小部分.另外,精细的交流磁化率测量样品的转变循环回线结果表明相变热滞后的大小和马氏体的数量成正比,进一步证明了热弹性马氏体相变的热滞后来源于相界面推移过程中的摩擦.

- [1] Webster P J , Ziebeck K R A , Town S L and Peak M S 1984 *Phil. Mag.* B **49** 295
- [2] Ooiwa K , Endo K and Shinogi A 1992 *J. Magn. Magn. Mat.* **104—107** 2011
- [3] Zheludev A , Shapiro S M , Wochner P , Schwartz A , Wall M and Tanner L E 1995 *Phys. Rev. B* **51** 11310
- [4] Martynov V V 1995 *J. Phys.* **5** C8
- [5] Ao L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 793 (in Chinese) [敖 玲等 2001 物理学报 **50** 793]
- [6] 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
- [7] Murray S J , Marioni M , Allen S M and O 'Handley R C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
- [8] 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
- [9] 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. Mat.* **12** 6278
- [10] Liu Z H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 233 (in Chinese) [柳祝红等 2001 物理学报 **50** 233]
- [11] Deng Y and Ansell G S 1990 *Acta Metall.* **38** 69
- [12] Kaufman L and Cohen M 1957 *Prog. Met. Phys.* **7** 169
- [13] Deng Y and Ansell G S 1991 *Acta Metall.* **39** 195
- [14] Tong H C and Wayman C M 1974 *Acta Metall.* **22** 887
- [15] Salzbrenner R J and Cohen M 1979 *Acta Metall.* **27** 739

Investigation of thermal hysteresis in $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ single crystals*

Wang Wen-Hong Liu Zhu-Hong Chen Jing-Lan Wu Guang-Heng

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

Liang Ting Xu Hui-Bin

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

Cai Wei Zheng Yu-Feng Zhao Lian-Cheng

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

(Received 2 May 2001 ; revised manuscript received 21 August 2001)

Abstract

The energy consumed for phase boundary friction in a $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{24}$ single crystal during its martensitic transformation has been calculated based on the boundary friction phenomenological theory. We found that the energy consumed for phase boundary friction is 13.14J/mol , only a small part of the latent heat of its martensitic transformation. Furthermore , the results of transformation loops measured by ac magnetic susceptibility proved that the thermal hysteresis of martensitic transformation is proportional to the portion of martensite produced. Therefore , this further indicates that the thermal hysteresis of the thermoelastic martensitic transformation originates from the friction of phase boundary motion.

Keywords : martensitic transformation , Ni_2MnGa

PACC : 6470K

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