

研究快讯

郝斯勒合金 Ni-Mn-Ga 中间马氏体相变研究

敖 玲 王文洪 陈京兰 高淑侠 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)

(2000 年 11 月 6 日收到)

在马氏体相变温度 (M_s) 接近室温的 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ 单晶中观察到了单纯由温度诱发的完整的热弹性中间马氏体相变. 发现由于机械研磨过程中引入的内应力所导致的晶格畸变可以抑制中间马氏体相变. 另外, 通过对同样组分的退火和未退火的多晶样品的研究, 发现中间马氏体相变与晶体的内部应力密切相关.

关键词: 中间马氏体相变, Ni_2MnGa

PACC: 6470K

1 引 言

郝斯勒 (Heusler) 合金 Ni_2MnGa 是目前已知上百种这类合金中唯一兼有铁磁性和马氏体相变的材料. 该材料表现出相当强的铁磁性、磁晶各向异性和温度感生的双向形状记忆效应. 因此, 近几年来已成为十分热门的磁性功能材料. 目前已发现的功能特性有: 在应力作用下的样品产生高达 6% 的磁感生应变^[1]; 高达 4% 的磁场增强双向形状记忆效应^[2]; 自由样品 1% 的磁致伸缩^[3]. 正分配比的 Ni_2MnGa 和成分稍有偏差的这系列材料在高温时的母相为 $L2_1$ 立方结构. 降低温度, 材料可发生马氏体相变, 形成 $c/a = 0.94$ 四方结构马氏体相, 进而升高温度, 则马氏体相又可以通过反相变转变成母相, 两个相变的热滞后约为 10K ^[4]. 材料的居里温度在 370K 附近. 如果变化材料的组分, 马氏体相变温度 M_s 可在 $200\text{—}400\text{K}$ 范围内变化^[5]. 研究指出, 这类材料的马氏体相变相当复杂. 对于 M_s 在 200K 附近的材料, 在马氏体相变以前, 在 260K 左右会出现预马氏体相变^[6]. 而 M_s 在 400K 附近的材料, 已观察到在降温过程中母相 (奥氏体 P) 先转变为 8 层 ($8M$) 或 10 层 ($10M$) 的堆垛调制马氏体结构. 进一步降温, 又会出现更低温度下从 $8M$ 或 $10M$ 到 7 层 ($7M$) 或非调制马氏体 (T) 的又一次转变^[7]. 由于这后一个相变是一种结构的马氏体到另一种结构的马氏体

转变, 被称之为中间马氏体相变 (intermartensitic transformation)^[7]. 但是, 这种材料的中间马氏体相变的逆相变在随后的升温过程中没有看到, 而只观察到从 $7M$ 或 T 直接变成母相奥氏体的一步转变^[7]. 另外, 在 M_s 接近室温, 最适于实际应用的一类材料中, 以往报道没有观察到单纯由温度诱发的中间马氏体相变, 仅在对马氏体相样品施以应力, 然后再去除应力, 在随后的升温过程中才能观察到由应力诱发的连续马氏体相变现象^[8]. 因此, 在 M_s 接近 400K 和 M_s 接近室温的这两种材料中, 过去都没有观察到完整的、正相变和逆相变对应出现的、单纯由温度诱发的热弹性中间马氏体相变. 这就提出了一个问题, 即在热弹性马氏体相变材料 Ni_2MnGa 中, 这个中间马氏体相变是否也是热弹性的? 中间马氏体相变是一个不可忽视的相变过程, 它的存在意味着材料的马氏体相是亚稳态的, 对研究马氏体相变机制和磁感应变机制有着重要意义. 另一方面, 这种材料的磁感应变和磁场控制的形状记忆效应都发生在它的周围. 甚至有可能利用中间马氏体相变实现某种特定的应用功能. 因此, 观察和研究这一相变是十分必要的.

本工作观察到在 M_s 接近室温的 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ 单晶中单纯由于温度诱发的中间马氏体相变和逆相变, 证实了中间马氏体相变是热弹性的马氏体相变. 实验结果指出, 中间马氏体相变与晶体的内应力状况密切相关.

2 实 验

合金的原料是纯度为 99.95% 的 Ni, Mn 和 Ga 单质金属. 组分为 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ 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. 其生长参数为: 生长速率为 15—30 mm/h, 籽晶杆转速为 30/min. 生长后的单晶在真空石英管中进行 800℃ 高温退火 4d, 然后快速冷却到 500℃ 保温 24h, 消除杂散的内应力, 再缓慢冷却到室温. 样品的取向由 X 射线背反射 Laue 法确定. 相同组分的 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ 多晶样品在氩气保护下用电弧熔炼制备. 在熔炼后的合金锭子上切下一部分样品放在真空石英管中进行 800℃ 高温退火 4d, 然后按文献中通用的办法, 直接淬入冰水. 上述单晶样品以及退火和未退火的多晶样品均切成 $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的样品供测量交流磁化率与温度的关系曲线. 交流磁化率实验所用的交流磁场为 397.9 A/m, 频率为 77 Hz, 加热和冷却速率为 0.5 K/s.

3 结果与讨论

图 1 曲线 *a* 示出单晶 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ 样品的交流磁化率 χ 与温度 T 的关系曲线. 可以看出材料的居里温度 T_C 为 350 K, 马氏体相变温度 M_s 和马氏体逆相变温度 A_s 分别为 280 和 287 K, 温度滞后约 7 K, 属于典型的热弹性马氏体相变. 如果在马氏体相变后继续降低温度, 发现在 200 K 处交流磁化率-温度曲线有一明显的急剧升高, 显示出一个结构相变. 由于这一相变出现在材料的马氏体相中, 所以是中间马氏体相变. 交流磁化率的变大意味着磁晶各向异性降低, 说明这个中间马氏体相变对应着材料晶体结构的对称性的相对提高. 这与人工作中已经认定的中间马氏体相变是降低调制层数的结果一致^[7]. 在随后的升温过程中, 在 232 K 处出现曲线向下突跳, 与中间马氏体相变引起的向上突跳形式相同, 方向相反而幅度一致, 并且交流磁化率恢复到中间马氏体相变化之间的数值. 这两个突跳之间的温度间隔为 32 K. 同样的样品, 在超导量子干涉器件磁强计 (SQUID) 上施加 39.79 kA/m 的直流稳定磁场, 也测到同样温度下两个相应的比磁化率强度的突变, 所体现的各向异性变化与交流磁化率测到的一致. 另外, 我们还发现这两个变化与单晶样品的取

向无关, 因此可以排除是马氏体相变随温度变化重新排列所引起. 两个突跳间有 32 K 的温度间隔, 也可以排除类似自旋重取向的可能. 根据以上分析, 并对比前人工作中测到的不完全的中间马氏体相变现象, 可以认定, 发生在 200 和 232 K 的交流磁化率突变, 显示了我们单晶样品中单独由温度引发的中间马氏体相变和它相应的逆相变. 两个相变的温度滞后仅为 32 K, 说明中间马氏体相变是热弹性的, 这在以往同类工作的报道中未曾见到. 图 1 曲线 *c* 示出同样组分经过退火的多晶样品的交流磁化率测试结果, 可以看到, 多晶样品显示了和单晶样品基本一致的马氏体相变和逆相变, 但是没有观察到中间马氏体相变. 以往报道的同样组分的多晶材料测试结果也是如此^[5]. 这说明中间马氏体相变对材料的某些非内禀因素有很强的依赖性. 进一步的工作将进行低温 X 射线衍射的结构测定, 来证明中间马氏体相变的具体晶体结构变化.

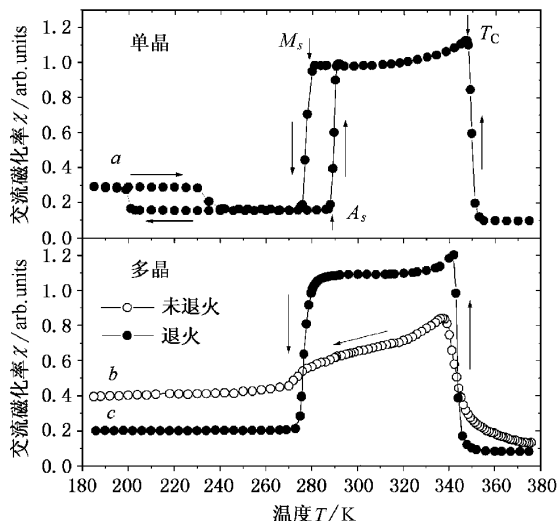


图 1 交流磁化率 χ 与温度 T 的关系曲线. 曲线 *a* 为单晶样品, 曲线 *b* 为多晶未退火样品, 曲线 *c* 为多晶退火样品

图 2 示出图 1 曲线 *a* 的单晶样品被逐渐研磨成细小颗粒过程中不同粒度的粉末样品的交流磁化率随温度变化的结果. 可以看到, 马氏体相变温度 M_s 和逆相变温度 A_s 随样品粒度的变化在粒度较大时基本不变, 但中间马氏体相变则减弱很快, 直至消失. 当粒度为 $50\mu\text{m}$ 左右时, 马氏体相变也变得十分不明显. 粉碎对样品有增加表面能和引入内应力能两种影响. 传统的马氏体相变是有尺寸效应的. 尺寸效应表明表面能或界面能在整个驱动相变的自由能变化中的贡献, 而研磨过程所引入的内应力则会使

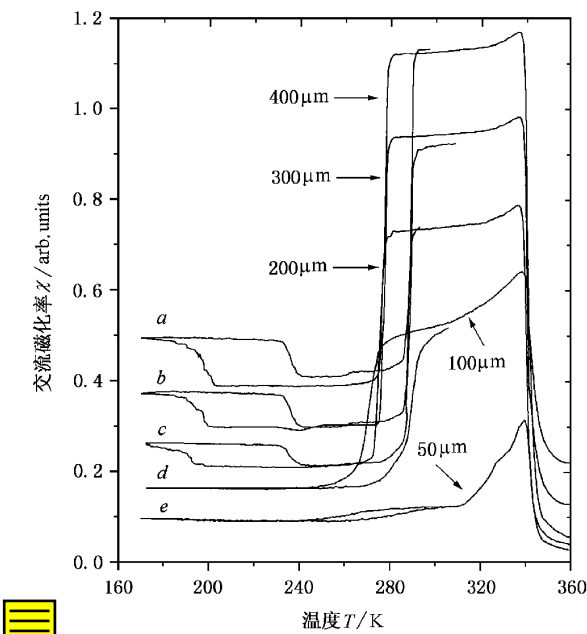


图 2 不同粒度单晶粉末样品交流磁化率 χ 与温度 T 的关系曲线

材料晶格发生畸变^[9]。从图 2 可知,当 1—2mm 尺寸的块状单晶样品在前几步研磨,粒度达到 200 μm 后,对中间马氏体相变的减弱作用不是特别大,仍然可以看到明显的中间马氏体相变。另外,退火后多晶样品中的单晶颗粒可再结晶到 0.5mm 左右的大小,却仍然观察不到中间马氏体相变。据此可以认为,研磨对马氏体相变的影响主要来源于引入的内应力而引起的晶格畸变,导致其弹性能增大,所以相变需要更大的驱动力。从前人报道的差热分析结果可知,中间马氏体相变所释放的潜热低于马氏体相变所释放潜热一个数量级^[7]。因此,这从另一个角度说明中间马氏体相变所需驱动力小于马氏体相变,所以中间马氏体相变对内应力更敏感。当晶格畸变积累的弹性能接近中间马氏体相变能时,中间马氏体相变首先消失,如图 2 中曲线 d 所示。而更大的晶格畸变能则可能进而使马氏体相变也消失,如图 2 中曲线 e 所示。

图 1 曲线 b 也示出未经退火的多晶样品的测试结果,但几乎观察不到马氏体相变的表现。这说明样品在熔炼时的固化过程有可能产生很大的内应力,其不亚于将样品研磨到 50 μm 粒度过程中所引入的内应力。但是对多晶样品的退火,则可以大大消除固化过程中引入的内应力,进而降低晶格畸变,因此,退火后样品显示了明显的马氏体相变。另一方面,即使退火后的多晶样品仍不显示中间马氏体相变(见图 1 曲线 c)。这说明某些缺陷是在固化初期(样品熔点为 900 $^{\circ}\text{C}$)即形成,而其引入的内应力是退火无法消除的。这似乎可以解释 Chernenko 等在单晶样品中只观察到不完整的中间马氏体相变的原因,即它们的单晶样品在制备时由于生长条件的因素引入了一定杂散的内应力,而这样杂散的内应力使中间马氏体相变仅表现出一部分。本文的单晶经过生长后的两步退火处理,使内部杂散的应力减至最小,而仅保存定向凝固而产生的取向内应力。这也能从我们过去单晶样品的磁场增强形状记忆效应的结果得到印证^[2]。虽然立方结构的 a、b 和 c 三个晶轴方向在发生马氏体相变时应是晶体学等价的,但它们的磁场增强形状记忆效应却不一样。最大的应变总是产生在 a、b 和 c 三个方向中与生长方向一致的那一个上。

4 结 论

从 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ 单晶和多晶的磁性随温度变化的研究中得出如下结论:

1. 在本文的单晶样品中观察到完全的热弹性中间马氏体相变。
2. 中间马氏体相变对内应力十分敏感。只有在内应力较小的样品中才能观察到。在机械研磨过程中引入的内应力所导致的晶格畸变可以抑制中间马氏体相变。

[1] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 886.

[2] W. H. Wang, G. H. Wu, J. L. Chen, C. H. Yu, S. X. Gao, W. S. Zhan, Z. Wang, Y. F. Zhang, L. C. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 3245.

[3] W. H. Wang, G. H. Wu, J. L. Chen, C. H. Yu, S. X. Gao, W. S. Zhan, Z. Wang, Y. F. Zhang, L. C. Zhao, preprint.

[4] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, M. S. Peak, *Phil. Mag.*, **B49** (1984) 295.

[5] Z. H. Liu, W. H. Wang, J. L. Chen *et al.*, *Acta Phys. Sin.*, to

be published(in Chinese) 柳祝红、王文洪、陈京兰等 ,物理学报 ,待发表].

[6] A. Zheludev ,S. M. Shapiro ,P. Wochner ,A. Schwarz ,M. Wall , L. E. Tanner ,*Phys. Rev.* **B51**(1995) ,11319.

[7] V. A. Chernenko ,C. Segui ,E. Cesari ,J. Pons ,V. V. Kokorin ,*Phys. Rev.* **B57**(1995) 2659.

[8] A. N. Vasilev ,A. Kalper ,V. V. Kokorin ,V. A. Chernenko ,T. Takagi ,J. Tani ,*JETP Lett.* **58**(1993) 308.

[9] Z. Wang ,M. Matsumoto ,T. Abe *et al.* ,*Materials Transactions JIM* **40**(1999) 290.

INVESTIGATION ON INTERMARTENSITIC TRANSFORMATION

IN Ni-Mn-Ga ALLOY

AO LING WANG WEN-HONG CHEN JING-LAN GAO SHU-XIA WU GUANG-HENG

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

(Received 6 November 2000)

ABSTRACT

A complete thermally induced intermartensitic transformation has already been observed in a single crystalline Ni₅₂Mn₂₄Ga₂₄ sample with martensitic transformation temperature(M_s) near room temperature. As constrast with the single crystalline sample ,polycrystalline samples ,even those annealed ones ,did not show this intermartensitic transformation. The experimental results indicates that the intermartensitic transformation can be suppressed by mechanically grinding the single crystalline sample to smaller sizes. This has been attributed to the internal stress and serious lattice distortion caused by the grinding process. The intermartensitic transformation might be suppressed by the elastic energy stored in distorted lattice. As the evidence ,grinding the sample to 50 μ m ,the martensitic transformation was even disappeared in the present measurements. Based on this point ,the uncompleted intermartensitic transformation observed in the previous works can be explained.

Keywords : intermartensitic transformation , Ni₂MnGa

PACC : 6470K