

熔体快淬对 Ni-Mn-Ga 合金马氏体相变特征 及应变的影响^{*}

李健靓^{1)†} 赵韦人²⁾ 张羊换¹⁾ 王新林¹⁾ 张建福¹⁾ 郭世海¹⁾

¹⁾ 钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

²⁾ 汕头大学理学院物理系, 汕头 515063)

(2002 年 11 月 20 日收到, 2003 年 1 月 10 日收到修改稿)

用真空快淬炉制备了名义成分为 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ 淬速分别为 2、4、8 m/s 的快淬态试样, 并将部分试样热处理. 研究表明, 与铸态相比, 快淬态试样马氏体相变温度、居里温度均有所降低, 经热处理后, 降低的马氏体温度和居里温度会提高. 快淬合金与铸态合金相比更容易获得单相的 Ni_2MnGa 结构, 并能使合金主衍射峰从 (220) 转向 (400), 形成织构, 热处理后织构消失. 快淬工艺对相变应变和磁致应变的影响表现出复杂性, 研究发现获得织构的快淬带具有较浇铸态试样更大的相变应变和磁致应变.

关键词: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$, 快淬, 马氏体相变, 应变

PACC: 6470K

复杂性.

1. 引言

Ni_2MnGa 是 Heusler 合金中兼具强磁性、形状记忆效应和较高磁感生应变等多种特性的新型功能材料^[1]. 目前围绕 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金特性的研究报道已不少, 主要包括单晶材料的应变特征^[2,3]、应变机理^[4]、预应力^[5]和偏置场^[6]等方面. 与此同时, 用特种工艺如快速凝固、薄膜制备和粉末冶金等工艺制备的多晶 Ni-Mn-Ga 合金仍引起人们极大的兴趣^[7-10]. 本工作旨在采用快淬工艺制备合金, 使多晶材料获得择优取向织构, 并研究这种织构对马氏体相变与恒定磁场诱导的磁应变的影响, 探索在多晶材料中获得最强的磁诱导形状记忆效应的途径.

对不同淬速下的快淬态 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ 合金样品热处理前后的交流磁化率、相变应变及磁致应变等物理参数进行了测量, 结果发现快淬态在这些物理参数上与铸态存在差异. 采用快淬工艺制备的合金更容易获得单相的 Ni_2MnGa 结构, 且可获得织构. 由于快淬工艺使材料微结构和内应力上产生显著变化, 因此快淬对相变应变和磁致应变的影响表现出

2. 实验方法

合金使用纯度为 99.99% 的 Ni, Mn, Ga 单质金属, 按名义成分 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ 配料, 用感应炉冶炼并浇铸成直径为 20mm 的棒材. 用真空感应快淬炉制备快淬样品, 真空度为 3.2×10^{-2} Pa, 石英管加压为 0.02MPa. 淬速分别为 2、4、8m/s. 将部分样品在真空中经 800℃ 高温退火 4d 后, 急冷至 500℃ 保温 1d 再随炉冷却至室温, 以使合金成分均匀化, 并降低样品的内应力. 交流磁化率实验室所用的交流场为 0.0005T, 频率为 77Hz. 采用 D/max/2400 型 x 射线衍射仪测定合金的相结构, 射线源为 $\text{CuK}\alpha$. 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金的组织形貌, 用动态电阻应变仪测样品的相变诱导应变和磁诱导应变.

3. 结果与讨论

3.1. 马氏体相变

马氏体相变是一个原子非扩散型结构变化过

^{*} 国家高技术研究发展计划 (批准号: AA2001327022) 和国家自然科学基金 (批准号: 50001010) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: LijianLiang@atmcn.com

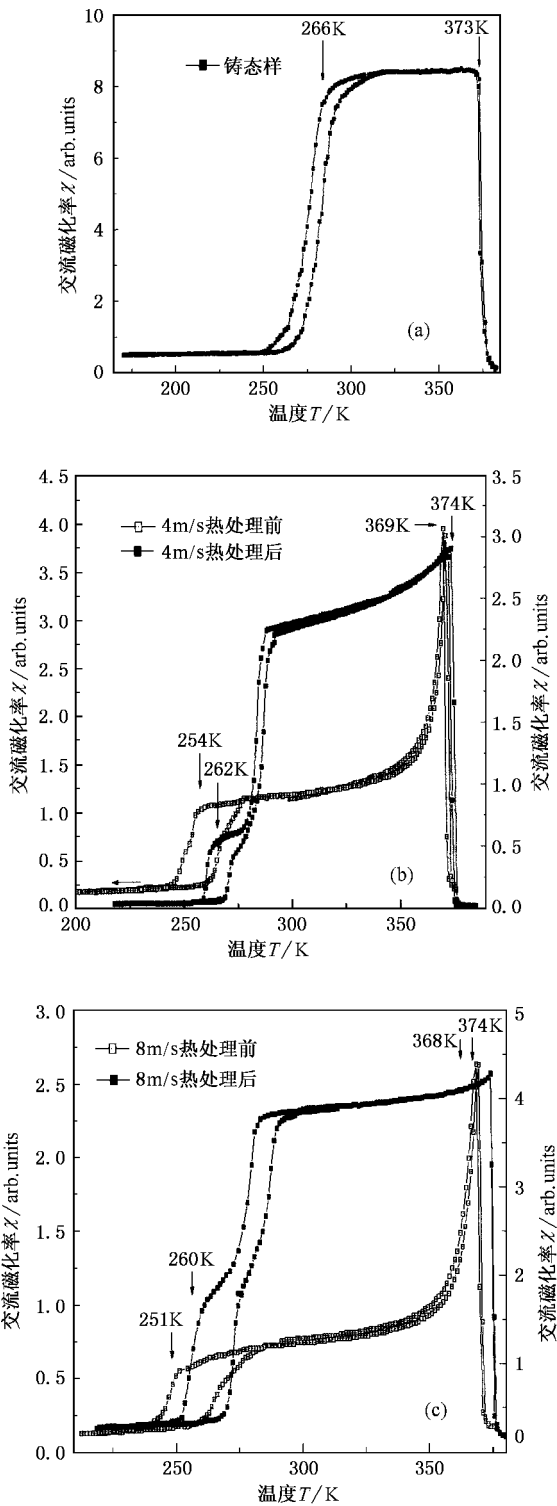


图1 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ 铸态与快淬态(4和8 m/s)热处理前后的交流磁化率

程,在结构变化的过程中许多物理性质将发生改变,如材料的磁性、应变、相变潜热的释放和吸收,以及电阻等^[11].从图1可看出快淬态马氏体点 M_s 明显小于铸态,而且淬速越高, M_s 越低.热处理后,降低

的 M_s 会有所升高.

Ni-Mn-Ga 快淬带主要由垂直于辊面的柱状晶组成(图2和图3),晶粒尺寸随快淬速率的提高而减小.由于快淬工艺使晶粒细化,晶界原子数增多,短程无序增加,马氏体转变的阻力增加,从而导致 M_s 下降^[12].热处理后晶粒长大,晶格内短程无序通过热处理时的空穴移动机理得到改进.敖玲等人^[13]研究了 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ 单晶体破碎成不同粒度的粉末时马氏体相变的相变特征.他们发现,当粒度小于 $100\mu\text{m}$, M_s 会显著减小.由此看来晶粒度影响 M_s .

从图1还可看出,快淬态试样的居里温度 T_C 要小于铸态,并且随淬速的增加, T_C 降低.热处理后 T_C 又明显升高. Chernenko 等人^[12]的研究同时表明,居里温度和饱和磁化强度都减小.由于 T_C 对原子的短程有序十分敏感, Soltys 等人^[14]进一步研究,无序系数从零增大到0.2能使 T_C 下降约15K,因此他们把淬速变化引起的这种差异归因于原子短程无序的增大.

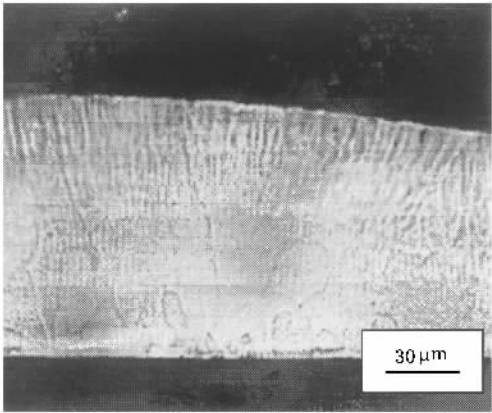


图2 快淬片带厚方向光学显微组织

3.2. 相组成

图4示出成分相同的铸态合金和淬速为4m/s的快淬带热处理前后的x射线衍射谱图.由图4可知,用快淬工艺制备的合金带比铸态合金更容易获得单相的 Ni_2MnGa 结构.这是由于极高的冷却速率可以抑制第二相析出.铸态试样主相衍射峰不完整,而快淬带则几乎是标准的 Ni_2MnGa 衍射谱结构,且存在织构,这种织构表现在合金主衍射峰从(220)转向(400).热处理后织构消除.这是因为热处理过程基本消除不均匀内应力,使成分变得更均匀.需要注意的是织构现象不存在于所有的快淬态合金中,在

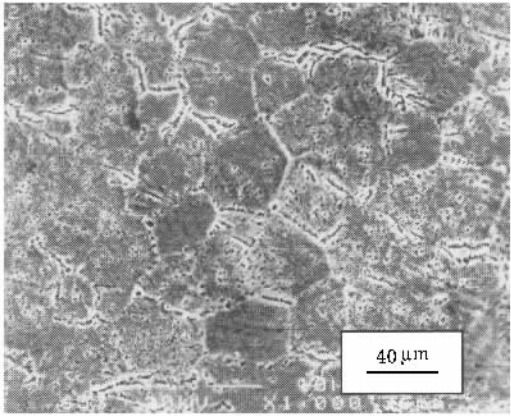


图 3 快淬片贴辊面显微组织(SEM)

本实验中同一成分合金,当淬速为 2m/s 时也可形成 (400)择优取向,但淬速为 8m/s 时没有产生明显的织构,从显微组织观察发现 2 和 4m/s 淬速的快淬带是柱状晶结构,而淬速为 8m/s 时近似于等轴晶结构,这进一步说明织构的产生与微结构有密切关系.此外,在同样快淬工艺条件下制备的其他成分的合金,部分无织构产生,这表明快淬带织构的形成与合金成分相关.

3.3. 应变特征

图 5 示出淬速为 4m/s 的 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ 快淬带(未热处理,带厚为 0.12mm,宽为 10mm)马氏体相变诱导的应变和 1T 偏置磁场下的相变应变与温度的关系.两应变片均贴于快淬带贴辊面.磁场沿带长方向(淬速方向).

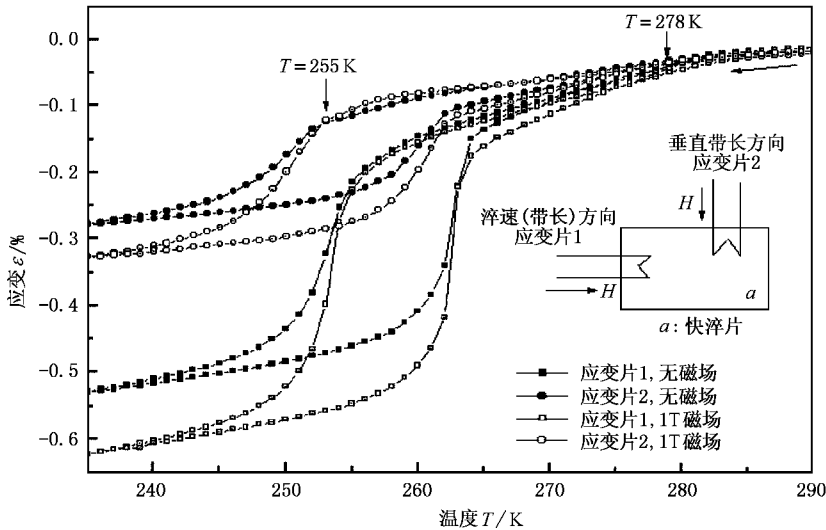


图 5 快淬态试样在贴辊面上两垂直方向上获得的相变应变以及恒定外磁场的影响

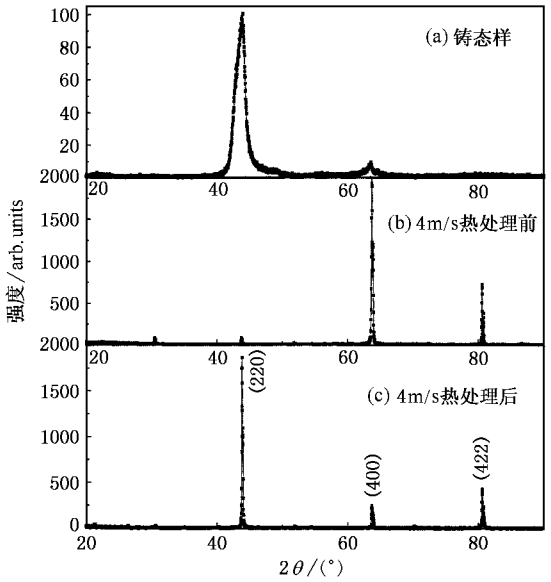


图 4 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{23}$ 铸态样和 4m/s 快淬态样热处理前后 x 射线衍射谱图

由图 5 可知,贴辊面两个相互垂直的方向上都产生收缩应变,可见垂直贴辊面(带厚)方向必为膨胀应变.这是由于快淬带柱状晶沿温度梯度方向即带厚方向生长并排列(图 2 和图 3)而导致的结果.当快淬带平面上没有垂直方向预应力或预应力不够大,温度诱导马氏体相变时沿柱状晶发生形变时所释放的应力最大,因此在快淬带面上温度均诱导收缩应变.沿淬速方向的收缩应变比其垂直方向大近两倍,高达 0.52% 以上,高于同一成分的铸态合金的相变应变(0.3%),也高于 8m/s 淬速下所获相

变应变(0.28%).在施加 1T 的恒定外磁场时(磁场分别与应变片平行),两方向的相变应变均增大,并且在升温过程中应变几乎完全回复.

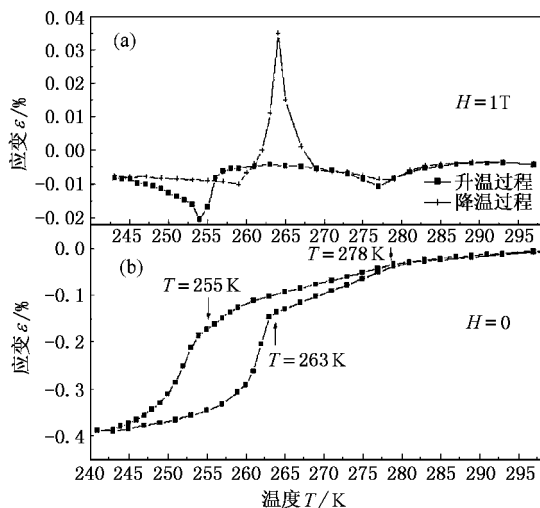


图 6 快淬态试样在 1T 磁场诱导的最大磁致应变(a)和马氏体相变诱导的应变(b)与温度的关系

图 6(a) 示出各温度点在完全由 1T 磁场诱导的最大磁致应变.图 6(b) 示出温度诱导马氏体相变应变与温度的关系.与图 5 相比,测量方法有所不同.图 5 测量时 1T 磁场是恒定的,即在升降温中均伴随磁场,而在图 6 的测量中,当温度稳定时记下应变值(图 6(b))后施加 1T 磁场,此时应变值将发生变化,当应变值趋于稳定后记录应变值的变化量(图 6(a)),并退下磁场后再升温或降温.应变片贴于贴棍面,沿带长方向测量.由图 6(a) 可知,在降温过程中磁场诱导应变为负应变,且在 278 和 255K 存在两个低点,而这两个温度点恰是图 6(b) 相变应变改变速率发生变化所在的点,升温过程中在逆相变完成时即 263K 获最大磁致应变,这反映了内应力的释放过程,这个内应力是快淬过程中引入的取向内应力(预内应力)和马氏体相变过程中产生的组织应力的共同作用应力.随马氏体相变的进行,内应力逐渐在带面内某一方向积累,在 255K 附近突然大量释放,使

得内应力方向的应变发生突变,而垂直应力方向应变朝反方向突变.逆相变过程中的应变曲线同样反映了这种内应力的释放过程.但释放温度在 263K 左右,这与逆相变的滞后有关,也说明内应力的积累和释放与相变进行的程度紧密相关.

热处理后相变应变和磁致应变明显变小,而热处理正是减少了内应力,特别是分布不均匀的内应力^[15].这说明快淬过程中引入的内应力对应变值具有很大的影响.快淬工艺所造成微结构和内应力上的差异具有复杂性.在这些差异中存在有利于应变产生的一面,同时也存在阻碍应变产生的一面.快淬使晶粒细化,短程无序增加,且通常带材的位错密度较高^[12],这都不利于大应变的形成,但快淬必然会引入预内应力,这些预内应力与马氏体相变过程中产生的组织应力共同作用对应变值影响很大.实验证明通过快淬工艺引入内应力获得较高的相变应变和磁致应变是可能的.

4. 结 论

1. 与铸态 Ni-Mn-Ga 合金相比,快淬合金马氏体相变特征发生改变, M_s 和 T_c 随淬速的增加而降低,这主要是晶粒尺寸、内应力和原子短程有序结构等三个方面共同作用所致.

2. 与铸态合金相比,快淬合金更容易获得单相的 Ni_2MnGa 结构,并且在一定的淬速范围合金的晶粒呈柱状晶.当合金形成柱状晶时,使 x 射线衍射谱的主衍射峰由(220)转向(400),形成织构,使应变值增大,在 1T 偏置磁场下最大应变大于 0.6%.

3. 快淬工艺对相变应变和磁致应变的影响表现出复杂性,这种复杂特征与应力的释放密切相关.实验结果证明内应力能明显地影响相变应变和磁致应变,通过引入内应力来获得高磁应变是可能的.

4. 热处理后快淬态降低的 M_s 和 T_c 得以升高,相变应变和磁致应变明显变小.

- [1] Chernenko V A et al 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197** 859
- [2] Heczko O, Alexei S and Kari U 2000 *IEEE Trans. Magn.* **36** 3266
- [3] Wang W H, Wu G H, Chen J L, Yu C H and Wang Z 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 6287

- [4] Murray S J, Marioni M, Allen S M and O'Handley R C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
- [5] Tickle R and Janes R D 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **195** 627
- [6] James R D and Manfred W 1998 *Philos. Magn.* **77** 1273

[7] Zhao W R , Li J L , Qi Y and Wang X L 2003 *Chin . Phys . Lett .* **20** 427

[8] Manfred W , Corneliu C and Li J 2000 *Mater . Trans . JIM* **41** 937

[9] Wang Z , Matsumoto M , Abe T , Oikawa K , Qiu J , Takagi T and Tani J 2000 *Mater . Sci . Forum .* **327-328** 489

[10] Pons J , Segui C , Chernenko V A , Cesari E , Ochin P and Portier R 1999 *Mater . Sci . Eng . A* **273-275** 315

[11] Gao S X *et al* 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 332 (in Chinese) 高淑侠等 2002 物理学报 **51** 332]

[12] Chernenko V A , Cesari E , Pons J and Segui C 2000 *J . Mater . Res .* **15** 1496

[13] Ao L *et al* 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 793 (in Chinese) 敖玲等 2001 物理学报 **50** 793]

[14] Soltys J 1975 *Acta Phys . Pol . A* **47** 521

[15] Liu Z H *et al* 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 640 (in Chinese) 柳祝红等 2002 物理学报 **51** 640]

The effect of rapid quenching from melt on Martensitic transition and strain characteristics of Ni-Mn-Ga alloy^{*}

Li Jian-Liang¹⁾ Zhao Wei-Ren²⁾ Zhang Yang-Huan¹⁾ Wang Xin-Lin¹⁾ Zhang Jian-Fu¹⁾ Guo Shi-Hai¹⁾

¹⁾ (Department of Functional Materials , Central Iron and Steel Research Institute , Beijing 100081 , China)

²⁾ (Department of Physics , Shantou University , Shantou 515063 , China)

(Received 20 November 2002 ; revised manuscript received 10 January 2003)

Abstract

Ni₅₀Mn₂₇Ga₂₃ alloy was prepared by melt-spinning at wheel velocities of 2 A and 8m/s separately. The experimental results showed that the rapid quenching caused the decrease of the martensitic transformation temperature and Curie temperature , while subsequent annealing would increase the depressed values. The NiMnGa specimens with a single-phase structure could be obtained more easily in melt-spun ribbons than in cast alloys. Furthermore , x-ray diffraction studies revealed that the main diffraction peak drifted from(220)to(400)in melt-spun ribbons , which made the texture form , and subsequent annealing made it disappear. The effects of rapid quenching on the phase-transition strain and magnetic field-induced strain are very complicated. It was found that the phase transition strain and magnetic field-induced strain of melt-spun ribbons with texture were larger than that of cast specimens.

Keywords : Ni₅₀Mn₂₇Ga₂₃ , rapid quenching , Martensitic transition , strain

PACC : 6470K

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. AA2001327022) , and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50001010) .