

Ni-Fe-Ga 磁致形状记忆合金中间马氏体相变*

郑红星[†] 刘 剑 夏明许 李建国

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

(2004 年 5 月 26 日收到; 2004 年 10 月 27 日收到修改稿)

采用差示扫描量热和 x 射线衍射技术研究 Ni-Fe-Ga 磁致形状记忆合金的马氏体相变行为. 结果发现, 在多晶 $\text{Ni}_{56.5}\text{Fe}_{19.0}\text{Ga}_{24.5}$ 和 $\text{Ni}_{56.3}\text{Fe}_{17.0}\text{Ga}_{26.7}$ 合金中除马氏体相变外, 还观察到一次完整的、正相变和逆相变对应出现、单纯由温度诱发的中间马氏体相变. 该中间马氏体相变与马氏体相变均为热弹性相变. 室温下合金的稳态马氏体为 14 层单斜结构.

关键词: Ni-Fe-Ga, 中间马氏体相变, 磁致形状记忆合金

PACC: 6470K

1. 引 言

自 Ullakko 等在 Ni-Mn-Ga 合金中发现 6% 大应变以来, Heusler 型铁磁性形状记忆合金越来越多地受到关注^[1-4]. 鉴于 Ni-Mn-Ga 合金比较脆, 难以机械加工, 研究人员相继开发出 Ni-Fe-Ga, Co-Ni-Ga, Co-Ni-Al, Ni-Mn-Fe-Ga 等多系列 Heusler 型合金^[5-8]. 该类合金马氏体相变行为极其复杂, 更是研究的热点问题. Chernenko 等^[9]在 M_s (奥氏体相向马氏体相开始转变温度) 约 400 K 的 Ni-Mn-Ga 单晶材料降温过程中观察到奥氏体母相 P 首先转变为 8 层 (M) 或 10 M 的堆垛调制马氏体, 进一步降温, 则会出现向 7 M 堆垛调制或非调制四方结构 (T) 马氏体的转变. 后一次不同结构的马氏体相互转变被称为中间马氏体相变. 在升温过程中, 马氏体直接转变为奥氏体, 没有发现中间马氏体逆相变的吸热峰. 敖玲等^[10]通过对 M_s 接近室温的 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ 单晶材料交流磁化率与温度的关系中观察到了中间马氏体相变及其逆相变, 并指出中间马氏体相变与晶体的内应力状况有关, 但是没有给出升温和降温过程中的相变差热分析结果. 这有可能与其选择合金中间相变的驱动能量较小, 无法测量到差热所致. 据作者所知, 在该类合金材料中至今未曾观察到完整的、正相变和逆相变对应出现、单纯由温度诱发的热弹性中间马氏

体相变.

本文采用差示扫描量热 (DSC) 分析技术, 在多晶 $\text{Ni}_{56.5}\text{Fe}_{19.0}\text{Ga}_{24.5}$ 和 $\text{Ni}_{56.3}\text{Fe}_{17.0}\text{Ga}_{26.7}$ 磁致形状记忆合金中分别在 300 和 370 K 附近, 观察到一次完整的、正相变和逆相变对应出现、单纯由温度诱发的热弹性中间马氏体相变.

2. 试验方法

试验所用合金选用高纯 (纯度高于 99.99%) Ni, Fe, Ga 纯元素在电弧炉中熔炼. 试样在真空热处理炉中氩气保护, 缓慢升温至 773 K, 保温 1 h, 随炉缓慢冷却至室温.

组织观察在 Neophot-1 型光学显微镜下进行. 相变温度在 MDSC-2910 型 DSC 分析仪上进行, 升温速率和降温速率均为 10 K/min. 用 D8 ADVANCE 型 x 射线衍射仪 (XRD), Cu 靶分析相结构.

3. 结果与分析

图 1 为 288 K 下 Ni-Fe-Ga 合金的表面浮凸组织. 合金呈现典型的自协作板条状马氏体变体组织. 图 2 是合金的 DSC 曲线. 在降温曲线上可以观察到两个放热峰, 分别对应着马氏体相变和中间马氏体相变, 在升温曲线上同样可以观察到与降温曲线相

* 国家自然科学基金 (批准号 50274051) 和国家杰出青年科学基金 (批准号 50125101) 资助的课题.

[†] E-mail: jyxws@sjtu.edu.cn

对应的两个吸热峰,分别对应着马氏体逆相变和中间马氏体逆相变. $\text{Ni}_{56.5}\text{Fe}_{19.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金的中间马氏体正相变和逆相变潜热分别为 4.366 和 4.055 J/g, 热滞 ($T_h = A_f - M_s$, 其中 A_f 为马氏体相向奥氏体相转变结束温度) 为 7.21 K; 其马氏体正相变和逆相变潜热分别为 0.735 和 1.233 J/g, 热滞为 6.30 K. $\text{Ni}_{56.3}\text{Fe}_{17.0}\text{Ga}_{26.7}$ 合金的中间马氏体正相变和逆相变潜热分别为 0.8337 和 1.152 J/g, 热滞为 5.07 K; 其马氏体正相变和逆相变潜热分别为 3.313 和 3.425 J/g, 热滞为 10.54 K. 两合金相变可逆且热滞很小, 充分说明 Ni-Fe-Ga 合金的马氏体相变和中间马氏体相变均为热弹性马氏体相变. 根据 DSC 测量结果可知, 图 1 所示均为稳态马氏体组织.

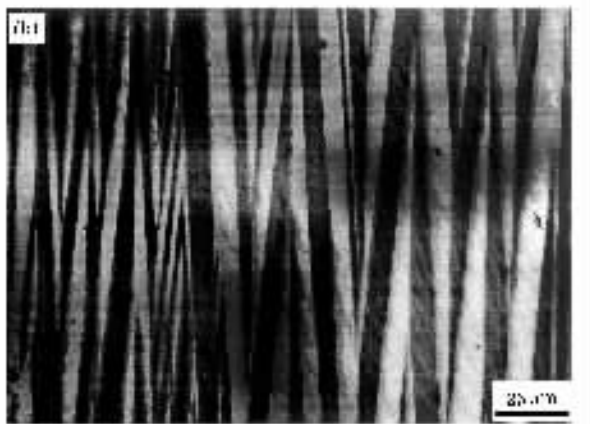
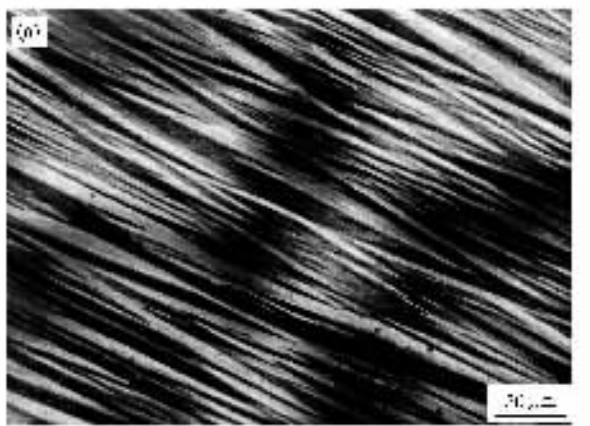


图 1 $\text{Ni}_{56.5}\text{Fe}_{19.0}\text{Ga}_{24.5}$ (a) 和 $\text{Ni}_{56.3}\text{Fe}_{17.0}\text{Ga}_{26.7}$ (b) 合金表面浮凸组织 ($T = 288 \text{ K}$)

另外, 已有的 Ni-Mn-Ga 材料研究结果^[9,10]表明: 中间马氏体相变所释放的潜热一般要比马氏体相变所释放的潜热低一个数量级左右, 并据此推断出中间马氏体相变较马氏体相变所需驱动力要小得

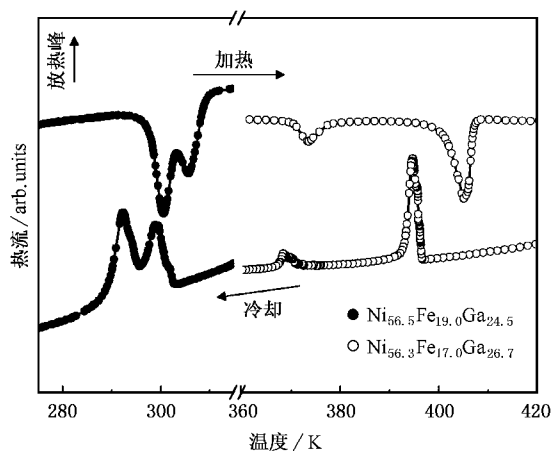


图 2 Ni-Fe-Ga 合金 DSC 曲线

多. $\text{Ni}_{56.3}\text{Fe}_{17.0}\text{Ga}_{26.7}$ 合金的试验结果也证实了这一点. 但是 $\text{Ni}_{56.5}\text{Fe}_{19.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金的试验结果则说明: 中间马氏体相变完全有可能比马氏体相变释放更多的潜热, 其逆相变也完全有可能比马氏体逆相变吸收更多的潜热, 即中间马氏体相变(逆相变)完全有可能要比马氏体相变(逆相变)所需驱动力大.

图 3 是 Ni-Fe-Ga 合金在 288 K 下的 XRD 曲线. 对 XRD 曲线的标定分析表明: 本文研究的两个不同成分合金的稳态马氏体均为 14 M 单斜结构^[7], 其中 $\text{Ni}_{56.5}\text{Fe}_{19.0}\text{Ga}_{24.5}$ 合金的晶格常数为 $a_{14M} = 0.4186 \text{ nm}$, $b_{14M} = 0.2716 \text{ nm}$, $c_{14M} = 2.8629 \text{ nm}$, $\beta = 83.64^\circ$; $\text{Ni}_{56.3}\text{Fe}_{17.0}\text{Ga}_{26.7}$ 合金的晶格常数为 $a_{14M} = 0.4254 \text{ nm}$, $b_{14M} = 0.2717 \text{ nm}$, $c_{14M} = 2.7597 \text{ nm}$, $\beta = 87.53^\circ$. 对于中间马氏体的具体结构尚需原位变温透射电子显微镜作进一步分析.

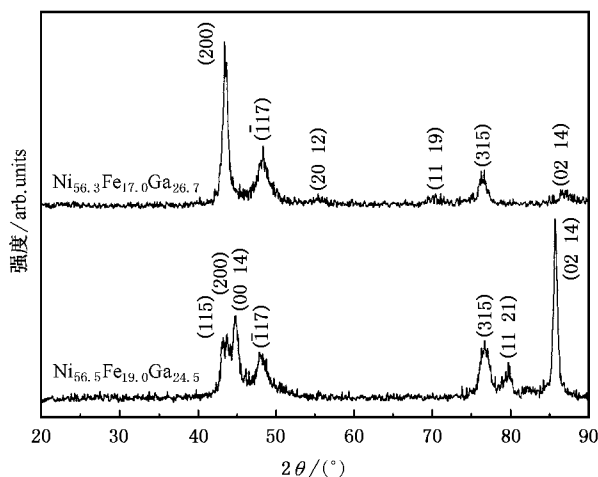


图 3 Ni-Fe-Ga 合金 XRD 曲线 ($T = 288 \text{ K}$)

4. 结 论

在多晶 $\text{Ni}_{56.5}\text{Fe}_{19.0}\text{Ga}_{24.5}$ 和 $\text{Ni}_{56.3}\text{Fe}_{17.0}\text{Ga}_{26.7}$ 合金中

观察到中间马氏体相变, 该中间马氏体相变是热弹性相变. 室温下两合金的稳态马氏体均为 14 M 单斜结构.

- [1] Ullakko K 1996 *J. Mater. Eng. Perform.* **5** 405
 [2] Heczko O, Glavatska N, Gavriljuk V *et al* 2001 *Mater. Sci. Forum* **373—376** 341
 [3] Schlagel D L, Wu Y L, Zhang W *et al* 2000 *J. All. Comp.* **312** 77
 [4] Wedel B, Suzuki M, Murakami Y *et al* 1999 *J. All. Comp.* **290** 137
 [5] Oikawa K, Ota T, Gejima F *et al* 2001 *Mater. Trans.* **42** 2472
 [6] Karaman I, Karaca H E, Lagoudas D C *et al* 2003 *Scripta Mater.* **49** 831
 [7] Oikawa K, Ota T, Sutou Y *et al* 2002 *Mater. Trans.* **43** 2360
 [8] Wu G H, Wang W H, Chen J L *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 634
 [9] Chernenko V A, Segui C, Cesari E *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2659
 [10] Ao L, Wang W H, Chen J L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 793 (in Chinese) [敖 玲、王文洪、陈京兰等 2001 物理学报 **50** 793]

Intermartensitic transformation of Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloys^{*}

Zheng Hong-Xing Liu Jian Xia Ming-Xu Li Jian-Guo

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

(Received 26 May 2004; revised manuscript received 27 October 2004)

Abstract

Differential scanning calorimetry (DSC) and x-ray diffraction (XRD) have been used to probe the martensitic transformation behaviors of Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloys. A complete intermartensitic transformation was observed in polycrystalline $\text{Ni}_{56.5}\text{Fe}_{19.0}\text{Ga}_{24.5}$ and $\text{Ni}_{56.3}\text{Fe}_{17.0}\text{Ga}_{26.7}$ alloys, which is stimulated by the change of temperature and includes an intermartensitic transformation and the corresponding retransformation. The intermartensitic transformation and the martensitic transformation are both thermoelastic and the martensitic phases existing at room temperature are characterized as a monoclinic 14M structure.

Keywords: Ni-Fe-Ga, intermartensitic transformation, magnetic shape memory alloy

PACC: 6470K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50274051) and the National Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 50125101).