

# $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$ 取向晶体相变应变性能的研究\*

梁 婷<sup>1,2)</sup> 蒋成保<sup>1)</sup> 徐惠彬<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

<sup>2)</sup> 中国人民解放军防化指挥工程学院装备系, 北京 102205)

(2004 年 7 月 23 日收到, 2004 年 12 月 13 日收到修改稿)

采用区熔法制备了  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  取向晶体, 在底部、中部和顶部各切取一块样品进行相变应变测试. 在中部样品中获得了高达 1.4% 的相变应变, 应变随加热冷却循环次数的增加而逐步降低, 第 9 次和第 10 次相变时应变为 0.8%. 在底部和顶部样品中, 降温过程的应变随温度的变化呈现先收缩后膨胀或先膨胀后收缩的现象, 我们认为这是由于样品中高度择优取向的马氏体变体竞争的结果所致.

关键词:  $\text{NiMnGa}$ , 取向晶体, 相变应变

PACC: 6470K, 0570F

## 1. 引 言

$\text{NiMnGa}$  合金是一种新型功能材料, 它既可以在温度作用下产生应变, 还可以在磁场作用下产生磁致应变. 近几年来, 各国研究者对该合金的应变性能进行了大量研究, 主要集中在对  $\text{NiMnGa}$  合金多晶样品和单晶样品应变性能的研究上<sup>[1,2]</sup>. 根据已有文献报道, 多晶合金制备简单, 但由于马氏体变体的自协作效应常常使宏观应变表现不出来, 不能获得大的应变, 其相变应变约在  $10^{-3}$  数量级<sup>[3,4]</sup>. 单晶样品在宏观尺度能够体现微观晶体周期性的特点, 可以获得大应变, 其相变应变约在  $10^{-2}$  数量级<sup>[5,6]</sup>. 但是, 单晶制备受到设备的限制且工艺复杂.

为简化制备工艺、提高制备效率并能获得较大的应变性能, 本文采用区熔法制备  $\text{NiMnGa}$  取向晶体, 这种制备方法简单, 极大地提高了制备晶体的效率, 并可获得大尺寸的样品. 对取向晶体的底部、中部和顶部样品的相变应变性能进行了系统研究, 并研究了取向晶体经热循环处理和退火处理后的相变应变性能.

## 2. 实验方法

选用纯度分别为 99.7% 的 Ni 和 Mn, 99.99% 的

Ga 作为原材料, 在非自耗真空电弧炉中进行熔炼. 经过两次熔炼后的铸锭在第三次熔炼时, 吸铸成尺寸为  $\phi 6.8 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  棒材. 然后采用超高温梯度区熔法在晶体生长炉中进行定向生长, 生长速度为 18 mm/h. 制备的取向晶体尺寸为  $\phi 7.2 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ . 在距离开始凝固端 10 mm(底部), 30 mm(中部) 和 60 mm(顶部) 处, 分别切取尺寸为  $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的样品, 采用电阻应变片法并沿晶体生长方向测量加热冷却过程中的相变应变. 退火处理是在真空热处理炉中进行的, 温度 800 °C, 保温 72 h.

## 3. 结果与讨论

图 1 和图 2 分别为区熔法制备的  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  取向晶体的顶部和底部样品的应变随温度的变化曲线. 由图 1 可见, 顶部样品降温时在 225 K 开始发生马氏体相变, 并发生了 0.1% 的膨胀应变. 随后在降温至 220 K 发生了 0.25% 的收缩应变, 马氏体相变在 212 K 完成. 升高温度, 逆相变发生在 230 K, 产生了 0.15% 的膨胀应变, 逆相变后样品恢复到原来的形状, 呈现温度诱发双向可逆的特点, 相变温度滞后 20 K. 由图 2 可见, 底部样品降温时, 先发生了 0.15% 的收缩应变, 后又产生了 0.6% 的膨胀应变. 升温时, 产生了 0.45% 的收缩应变, 逆相变后样品恢复到原来的形状.

\* 国家自然科学基金(批准号 50131010, 50271002)资助的课题.

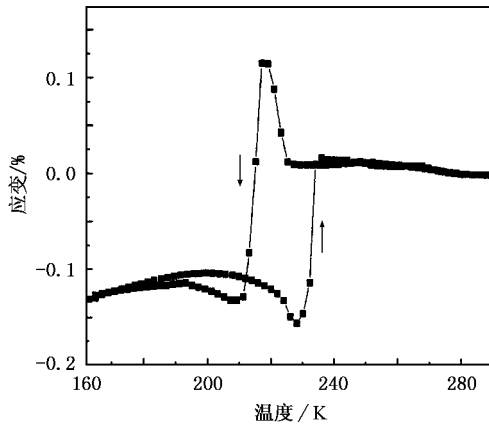


图 1  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  取向晶体顶部样品应变随温度变化曲线

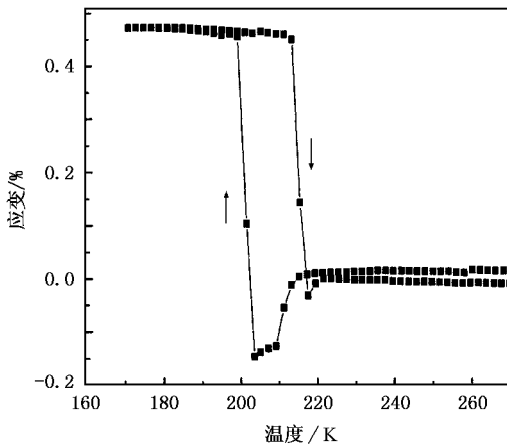


图 2  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  取向晶体底部样品应变随温度变化曲线

从图 1 和图 2 可见,在发生马氏体相变过程中不仅应变大小随温度的降低有所变化,而且方向也发生了变化.在降温时样品首先膨胀(或先收缩),而后再收缩(或后膨胀),这个现象不同于文献 7 中报道的样品只产生收缩应变的情况.我们认为,这是因为测试样品中存在不同取向的马氏体变体.开始降温时,一种取向的马氏体变体使样品表现出膨胀(或收缩)的变化.随着温度的继续降低,另一种取向的马氏体相继形成,又导致了样品的收缩(或膨胀).图 2 所示的获得高达 0.6% 的相变应变,进一步说明了采用区熔法制备取向晶体样品中的马氏体变体具有高度的择优性.

比较图 1 和图 2 的相变温度,可以看出不同位置的样品的相变温度有所差异,晶体顶部样品与底部样品相变温度相差约 10 K.这是由于在区熔过程中,沿生长方向 Ni, Mn 的含量增加, Ga 的含量降低,而 Ni 含量的增加提高了 NiMnGa 合金的相变温度.

图 3 所示为距离取向晶体  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  底部 30 mm 处样品(中部样品)的应变随温度变化曲线.由图 3 可见,降温时样品在 209 K 开始发生马氏体相变,并发生了高达 1.4% 收缩应变,马氏体相变在 202 K 完成.升高温度,逆相变发生在 211 K,相变滞后 7 K.样品完全恢复原来的形状.马氏体相变时存在自协作效应,通常无法表现出较大的宏观应变.自协作效应是马氏体相变时马氏体变体选择相应的不同晶体学方向长大,以适应因晶格畸变引起的内应力使系统自由能保持最低的一种效应.所以,即使在单晶样品中也不应有大的宏观应变.本实验中获得了大的相变应变,意味着样品在晶体生长过程中产生了导致马氏体变体择优排列的内应力,从而使马氏体变体取向高度一致性,使宏观应变得以表现出来.文献 8 报道了晶体生长过程中内应力的存在及其对产生宏观应变的作用.我们对该样品加热、冷却循环后测试应变的实验和对该样品退火处理后测试应变的实验也进一步说明了内应力的作用.

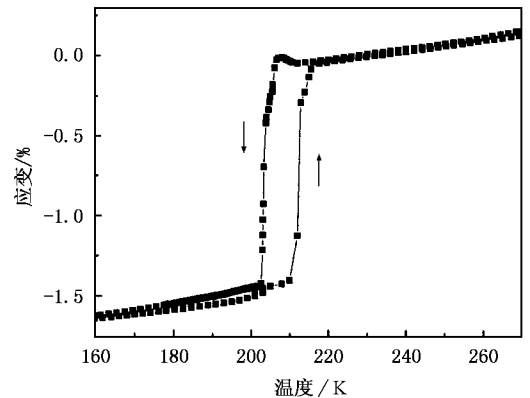


图 3  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  取向晶体中部样品应变随温度变化曲线

图 4 是上述样品经过 8 次热循环后,第 9 次(曲线 a)和第 10 次(曲线 b)的应变随温度变化曲线.由图 4 可见,应变量较第一次的 1.4% 下降很多,约为 0.8%,并趋于稳定.这是因为合金在定向凝固时,由于存在较大的温度梯度使样品内部存在内应力,内应力方向沿晶体生长方向.这种内应力引起马氏体形成时取向高度一致,进而表现出大的应变.而在多次加热冷却后内应力逐渐减弱,较小内应力不足以引起马氏体变体取向的一致排列,因此应变也随之减小.

图 5 所示为  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  取向晶体进行 800 °C, 72 h 退火处理后的应变随温度变化曲线.由图 5 可见,应变只有约 0.08%,比未退火样品的应变降低

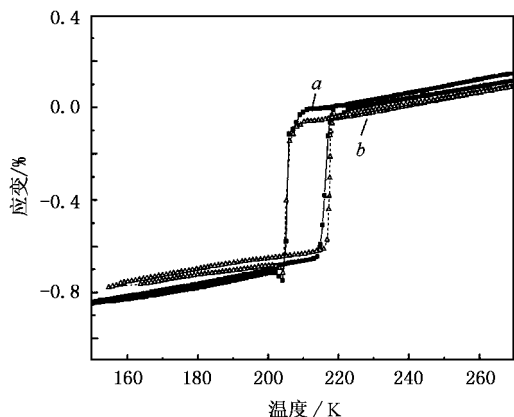


图 4  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  取向晶体第 9 次和第 10 次热循环后应变随温度变化曲线 曲线 *a* 为第 9 次, 曲线 *b* 为第 10 次

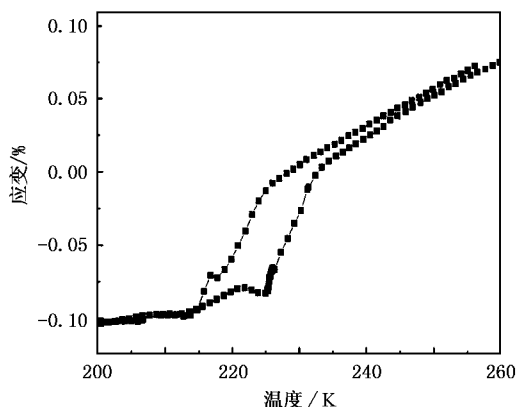


图 5  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  取向晶体经退火处理后应变随温度变化曲线

了许多. 这进一步证明了取向晶体中内应力对获得马氏体变体择优取向和获得大应变的作用.

## 4. 结 论

采用区熔法以 18 mm/h 的生长速度制备了尺寸为  $\phi 7.2 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  的  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  取向晶体. 实

验结果表明, 在  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  取向晶体中获得了高达 1.4% 的相变应变. 样品经 8 次热循环后相变应变降低到 0.8%.  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  取向晶体顶部和底部样品的相变应变曲线出现了先伸长后收缩或先收缩后伸长的现象. 我们认为这是由于样品中存在取向不同的马氏体变体而彼此竞争的结果.

- [ 1 ] Ullakko K, Huang J K, Kokorin V V *et al* 1997 *Scr. Mater.* **36** 1133
- [ 2 ] Wang W H, Wu G H, Chen J L *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1148
- [ 3 ] Zhao Y B, Qian M, Chen S P *et al* 2002 *Mater. Sci. For.* **394—395** 557
- [ 4 ] Ezera Y, Sozinov A, Kimmel G *et al* 1999 *SPIE* **3675** 244
- [ 5 ] Wu G H, Yu C H, Meng L Q *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2990

- [ 6 ] Murray S J, Marioni M, Allen S M *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
- [ 7 ] Gao S X, Wang W H, Liu Z H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 332 (in Chinese) [高淑侠、王文洪、柳祝红等 2002 物理学报 **51** 332]
- [ 8 ] Liu Z H, Wu G H, Wang W H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 640 (in Chinese) [柳祝红、吴光恒、王文洪等 2002 物理学报 **51** 640]

# The property of transformation strain in the textured $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$ alloy \*

Liang Ting<sup>1,2)</sup> Jiang Cheng-Bao<sup>1)</sup> Xu Hui-Bin<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> (School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

<sup>2)</sup> (Institute of Chemical Defense of the Chinese People's Liberation Army, Beijing 102205, China)

(Received 23 July 2004; revised manuscript received 13 December 2004)

## Abstract

A large strain of 1.4% during the martensitic transformation has been observed in the textured  $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{25.5}$  polycrystal prepared by vertical zone melting unidirectional solidification. This martensitic transformation strain decreases to 0.8% at the ninth and tenth thermal cycles. Expansion and shrinkage phenomenon during the martensitic transformation has been obtained, indicating the existence of a preferential orientation of martensitic variants.

**Keywords** : NiMnGa, textured polycrystal, transformation strain

**PACC** : 6470K, 0570F

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50131010, 50271002).