

Ti-50.8at%Ni 马氏体相变中的电磁特性^{*}

侯碧辉^{1)†} 周 茜¹⁾ 段 苹¹⁾ 苏少奎²⁾ 毛圣成¹⁾ 韩晓东¹⁾

1) 北京工业大学应用数理学院, 北京 100022)

2) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2007 年 1 月 31 日收到; 2007 年 7 月 12 日收到修改稿)

研究 Ti-50.8at%Ni 合金在马氏体-奥氏体相变温度附近的电磁性质. 由 $M-H$ 曲线分析了传导电子的顺磁性以及少量局域电子引起的铁磁性. 在 $M-T$ 曲线中, 降温曲线在 180 K 附近有突降, 升温曲线在 230 K 附近有突升. 在电阻率测量中, 降温和升温的 $\rho-T$ 曲线也有类似的突变. 升温过程的质量热容 c_p 曲线在 230 K 附近出现了由奥氏体相变引起的跳跃. 这些实验结果表明, 样品的马氏体相变温度约为 180 K, 奥氏体相变温度约为 230 K. $M-T$ 曲线显示, 在相同温度下 TiNi 马氏体相的磁化强度小于奥氏体相的磁化强度. 在形变不大于 6% 的范围内, 机械形变减弱了 TiNi 样品的铁磁性, 但不改变其马氏体-奥氏体相变温度.

关键词: TiNi 合金, 电磁性质, 马氏体-奥氏体相变, 质量热容

PACC: 6470, 7540C, 7560E, 8140R

1. 引 言

在过去的几十年中, 形状记忆合金的研究及其应用得到了长足的发展. TiNi 形状记忆合金由于其具有超弹性、形状记忆效应、耐腐蚀、耐磨损以及生物相容性等一系列优良的性质, 已经被广泛应用于航空航天、生物医学、日常生活等诸多方面. 大量事实表明, 形状记忆效应与马氏体相变存在着不可分割的关系. 通常将淬火后钢中的致密组织称为马氏体 (martensite), 而将其母相奥氏体相 (austenite) 与马氏体之间的相变统称为马氏体相变^[1]. 由马氏体相变而引发的一些独特的物理性质, 使得 TiNi 基合金作为实用形状记忆合金的前景十分诱人^[2]. 各国的研究人员做了大量关于马氏体相变机理和形状记忆效应的研究^[3-9]. 金嘉陵、迟永晖^[10] 研究了 Ti-50.9at%Ni 合金在拉伸变形、形状记忆恢复以及约束应变条件下的力学和电阻特性进行同步测试的部分结果, 并讨论了物理本质. 马氏体相变可以由温变引发, 也可以由应变引发^[11-15]. 我们曾对 Ti-50.8at%Ni 由应变引发的马氏体相变的微结构进行了研究^[16, 17]. 纳米晶粒结构的 TiNi 条状样品的初始状态为奥氏体相, 电子显微镜分析研究发现在室

温下经过系列拉伸循环, 晶粒尺度随着机械拉伸循环次数的增加而长大, 而且当样品受到外应力的应变大于 1.5% 时, 其宏观杨氏模量经过 10 次机械循环后趋于稳定, 拉伸应变小于 3% 的范围内为弹性应变. 并对不同厚度的 TiNi 薄片样品的电子背散射衍射 (EBSD) 实验结果进行分析, 将其微观结构和织构演变作为薄片厚度的函数进行了研究. 发现当应变大于 8% 时, 在应力不变的条件下, 发生由奥氏体相向马氏体相的结构转变. 迄今为止, 人们对 TiNi 的研究较多的是集中在微观织构及其力学性能等方面, 而对其电磁性能的研究鲜有报道. 本文研究 TiNi 合金中由温度变化引发的马氏体相变, 基于电磁测量和质量热容测量的实验结果, 对样品的电磁特性与马氏体相变的关系进行了讨论. 研究和了解 TiNi 合金的电磁性能, 对扩展其应用有积极的意义.

2. 实 验

成分为 Ti-50.8at%Ni 的样品由美国记忆合金公司提供. TiNi 合金的高温母相 (B2) 为奥氏体相, 是体心套构的 CsCl 型简立方结构, 其晶格常数为 $a = b = c = 0.3015 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[18]. 低温相为马氏体相 (B19') 是单斜结构, 晶格常数 $a = 0.2889 \text{ nm}$,

^{*} 国家重点基础研究发展规划 批准号 2006CB705601 资助的课题.

[†] E-mail: houbh@bjut.edu.cn

$b = 0.412 \text{ nm}$, $c = 0.4622 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96.8^{\text{d}[19]}$. 用排水法测得的样品密度为 6.347 g/cm^3 . 三个条状 TiNi 合金样品, 具有统一的尺寸 0.6 mm (x 方向) $\times 3.5 \text{ mm}$ (y 方向) $\times 100 \text{ mm}$ (z 方向). 单轴拉伸实验的加载方向平行于 z 方向. 样品 1 未经过机械拉伸循环 (应变 $\epsilon = 0$), 其余两个样品在室温 (300 K) 下经过了 20 次机械循环, 最大应变 ϵ 分别为 3% (样品 2) 和 6% (样品 3).

三个样品的磁性测量以及在零磁场下的升温热容实验是在中国科学院物理研究所的多功能物性测试系统上进行的. 分别测量三个样品的降温 and 升温 $M-T$ 曲线以及 300 和 50 K 时样品 2 的 $M-H$ 曲线, 其中实验数据中的磁矩为整块样品的磁矩. 为了便于分析, 将磁性实验数据中样品的质量磁化强度 σ 利用密度换算为磁化强度 M . 三个样品的电阻率-温度 ($\rho-T$) 曲线采用交流四点法测量.

样品 1 的室温 (300 K) 到 700 K 的升温 $M-T$ 曲线用 VSM-7404 型振动样品磁强计测量, 并由此 $M-T$ 曲线确定样品的磁相变居里点.

3. 结果及讨论

3.1. TiNi 中的铁磁相和顺磁相

图 1 为 300 和 50 K 时样品 2 的 $M-H$ 曲线. 从图 1 可看出 300 K 时样品 2 的矫顽力 H_c 为 $5.12 \times 10^3 \text{ A/m}$, 50 K 时样品 2 的矫顽力 H_c 为 $12.64 \times 10^3 \text{ A/m}$. 300 K 时样品 2 的自发磁化强度 M_s 为 235 A/m , 在 $4 \times 10^5 \text{ A/m}$ 的磁场下样品 2 的磁化强度 M 为 359 A/m . 由此可知, 样品 2 的 M_s 和 H_c 的值都很小, 从图 1 的 $M-H$ 曲线可以分析得知样品有铁磁相和顺磁相. 低磁场 (-1.6×10^5 — $1.6 \times 10^5 \text{ A/m}$) 下铁磁相的 M 值较大, 表现出有磁滞回线, 铁磁相的 M 值达到饱和, 几乎不再随磁场变化. 高磁场 (-2.0×10^5 — -8.0×10^5 和 2.0×10^5 — $8.0 \times 10^5 \text{ A/m}$) 下 M 值随磁场变强而线性增大, 这正是顺磁相的特征. 利用图 1 高场范围 $M-H$ 线性变化的特征, 求出样品 2 的顺磁磁化率为 $\chi_p = 2.14 \times 10^{-4}$.

通常多晶 TiNi 合金只有 Pauli 顺磁性, 而 Pauli 顺磁性来源于 TiNi 合金中的传导电子. 纳米晶 TiNi 合金中少量铁磁相的存在显示样品中有少量铁磁性单畴晶粒, 这些单畴晶粒很可能存在于无序的晶界或界面结构中. 单畴中未满壳层离子的局域电子通

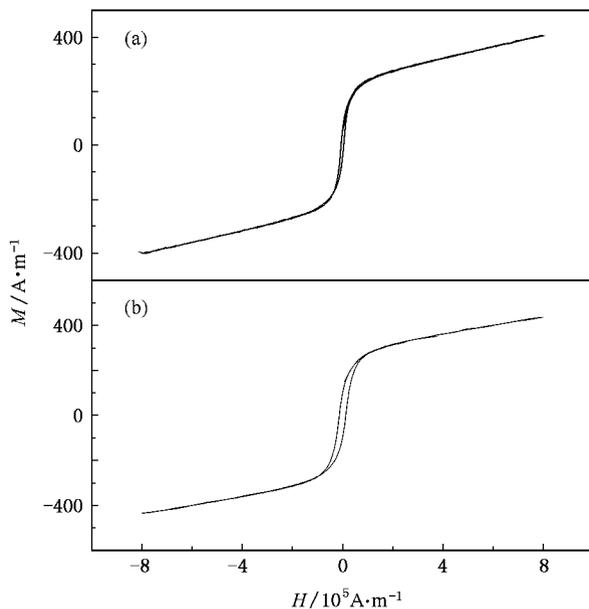


图 1 样品 2 在不同温度下的 $M-H$ 曲线 (a) 300 K, (b) 50 K

过合金中的传导电子而形成间接交换作用, 导致铁磁性的出现. 电子显微镜分析研究得出样品中的平均晶粒尺寸约为 51 nm ^[16], 通常一个磁性单畴晶粒的尺寸约为 30 nm , 两者很接近. 我们假设一个磁性单畴晶粒的体积为 v (下面将会看到 v 与铁磁晶粒占样品晶粒的百分比无关), 300 K 时样品为奥氏体, 简立方晶格常数 $a = 0.3015 \text{ nm}$ ^[18], 晶胞体积 $\Omega = a^3 = (3.015 \times 10^{-10})^3 = 2.741 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, 这样一个磁性单畴颗粒中的晶胞数 N_m 可表示为

$$N_m = \frac{v}{\Omega}.$$

假设离子磁矩是由 $\text{Ni}^{3+} (3d^7)$ 贡献的, 在晶体中由于 3d 轨道矩猝灭, 一个晶胞中的一个 Ni^{3+} 离子磁矩为一个玻尔磁子, $\mu_B = 9.2730 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$, 于是一个单畴颗粒的磁矩 μ_{cell} 可表示为

$$\begin{aligned} \mu_{\text{cell}} &= \mu_B N_m \\ &= \mu_B \frac{v}{\Omega}. \end{aligned}$$

室温下样品 2 铁磁相的自发磁矩为 $M_s = 235 \text{ A/m}$, 样品的总自发磁矩为 $M_s V$, 而总自发磁矩是由铁磁性单畴颗粒的磁性贡献的, 这样样品中含有的铁磁性单畴数 N_s 可表示为

$$N_s = \frac{M_s V}{\mu_{\text{cell}}} = \frac{M_s V}{\mu_B N_m}.$$

而整块样品所含有的晶胞总数 N_T 为样品的体积 V 除以一个晶胞的体积 Ω , 即

$$N_T = \frac{V}{\Omega}.$$

这样,样品的晶胞中铁磁性颗粒所占的比例 η 应为

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{N_m N_s}{N_T} \\ &= \frac{N_m (M_s V) (\mu_B N_m)}{V/\Omega} \\ &= \frac{M_s}{\mu_B / \Omega} \\ &= \frac{M_s a^3}{\mu_B}. \end{aligned}$$

将相关的参量代入公式后可得 $\eta = \frac{235 \times (3.015 \times 10^{-10})^3}{9.273 \times 10^{-24}} = 6.95 \times 10^{-4}$. 这个结果表

明,在样品 2 TiNi 合金中铁磁性晶粒大约只占样品的晶粒不到千分之一,还表明铁磁性颗粒所占的比例 η 只与自发磁化强度 M_s 和晶胞体积 Ω 有关,而与磁性单畴颗粒的体积 v 无关. 在相同的温度下,三个样品的自发磁化强度 M_s 随拉伸应变 ϵ 的增大而减小,铁磁性晶粒的比例也相应地随之减小. 样品的铁磁性很弱,Pauli 顺磁性占主导. TiNi 合金的金属性,从以下电阻率的实验结果也可以得到直接的证明.

图 2 为无应变的样品 1 从 300 到 700 K 的升温 $M-T$ 曲线和 $1/\chi-T$ 曲线 ($H = 4.0 \times 10^5$ A/m). 通过磁化率的倒数 $\frac{1}{\chi} = \frac{H}{M}$, 从图 2(b) 的 $1/\chi-T$ 曲线得出样品 1 的居里温度 $T_c = 407$ K.

3.2. 马氏体-奥氏体相变温度与电磁性质

虽然样品中 Pauli 顺磁性占主导,铁磁性很弱,但是铁磁性的温度曲线在马氏体相变时的突变对马氏体相变的实验研究具有不可忽视的意义.

图 3 为三个样品的低温 $M-T$ 曲线 ($H = 4.0 \times 10^5$ A/m). 从图 3 可以看出,三个样品的磁化强度 M 的值随机械拉伸应变增大而减小,但其 $M-T$ 曲线的形状十分相似. 在降温过程中, M 值随着温度的降低而增加,直到 180 K 时 M 值有一突降过程,此后 M 值再次随降温而增加. 在升温过程中, M 值随着温度的升高而缓慢下降,在 230 K 处有一突升过程,之后 M 值再随升温而下降. 降温 and 升温过程中, M 值在 140—270 K 的温度区域内是不重合的,在此温度范围内,降温时的 M 值要大于升温时的 M 值.

显然,图 3 中样品的磁化强度 M 值随温度的突

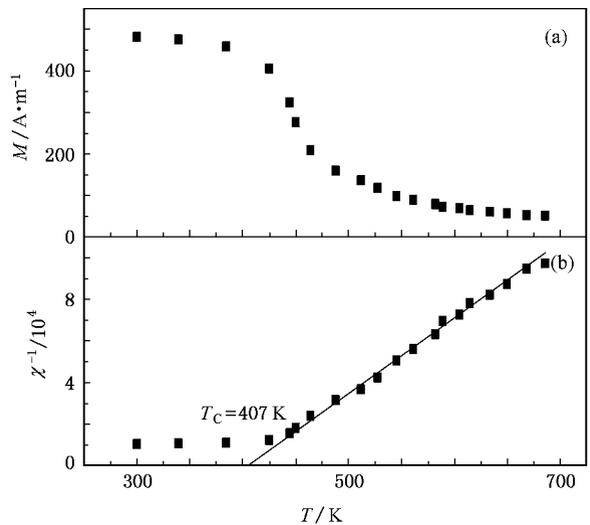


图 2 样品 1 从 300—700 K 的升温 $M-T$ 和 $1/\chi-T$ 曲线 $H = 4.0 \times 10^5$ A/m. (a) $M-T$ 曲线 (b) $1/\chi-T$ 曲线

变是由马氏体-奥氏体相变引起的. 在降温过程中,奥氏体相在 180 K 开始转变为马氏体相(表现为 M 值的突降). 在升温过程中,马氏体相在 230 K 开始转变为奥氏体相(表现为 M 值的突升).

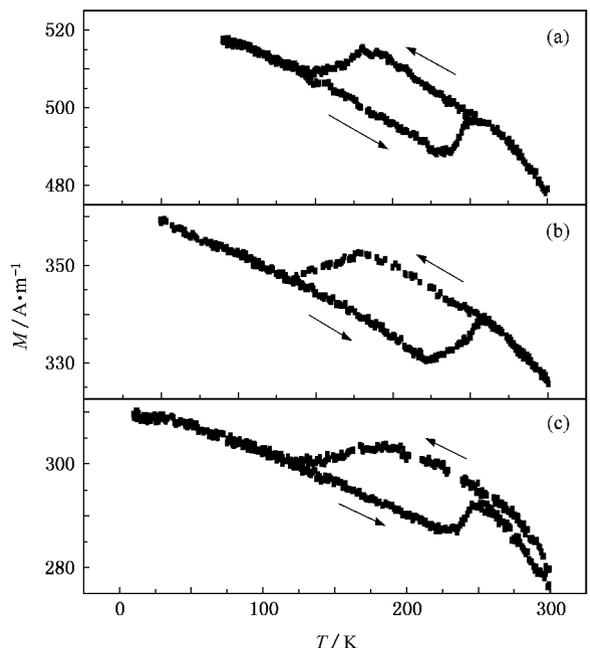


图 3 三个样品的低温 $M-T$ 曲线 $H = 4.0 \times 10^5$ A/m. (a) 样品 1 (b) 样品 2 (c) 样品 3

图 4 为升温过程中样品 1 的质量定压热容-温度 (c_p-T) 测量曲线. 从图 4 可以看到,在 230 K 附近, c_p 有一个明显的突变,这与图 3 中 $M-T$ 曲线在升温

过程中 M 值发生突变的温度是相符的.

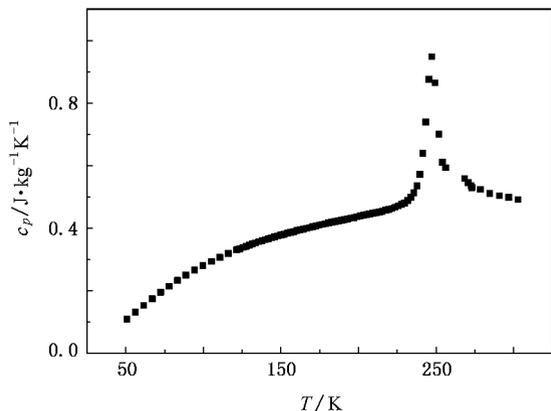


图 4 样品 1 在零磁场下升温的 c_p - T 测量曲线

图 5 是三个样品的电阻率-温度 (ρ - T) 曲线. 从图 5 可以看到, 降温曲线在 185 K 附近电阻率 ρ 的值有突变, 而升温曲线在 235 K 附近 ρ 的值有突变. 电学与磁学实验测量中的 $\rho(T)$ 与 $M(T)$ 的值在相近的温度上有突变, 两者显示出很好的一致性, 这证实了在 180 和 230 K 附近存在相变. 这种电阻率和磁化强度在同一温度的突变是晶体结构的马氏体-奥氏体相变的反映. 我们可以将图 5 中 ρ - T 曲线看作是两部分的叠加, 一是电阻率随升温而增大, 二是在 235 K 附近电阻率骤然增大的突变. 金属材料的电阻现象反映的是晶格对自由电子的散射, 通常由于晶格振动随升温加剧, 自由电子受到的散射增强, 电阻增大, 这是金属的共性, 晶格点阵并无变化. 马氏体-奥氏体相变使晶格点阵发生变化, 对于长程无序而短程有序的纳米晶粒, 在相变温度附近, 晶格点阵从一种有序结构变为另一种有序结构, 在结构重组的过程中实际上是长程无序, 短程也无序, 自由电子受到的散射就特别强, 因此电阻率在相变温度附近骤然增大.

3.3. 机械形变与铁磁性

从图 3 中还可以看出, 无应变的样品 1 的磁化强度最大, 其次是 $\epsilon = 3\%$ 的样品 2, $\epsilon = 6\%$ 的样品 3 的磁化强度最小. 而马氏体的初始含量与样品应变有关^[16,17], 图 3 的结果表明样品中马氏体的初始含量越小, 样品的磁化强度就越大. 机械拉伸减弱了 TiNi 合金样品的磁化强度.

此外, 升、降温曲线中 M 值重合的部分可以看作是纯的马氏体相或奥氏体相. 在 M 值不重合的部

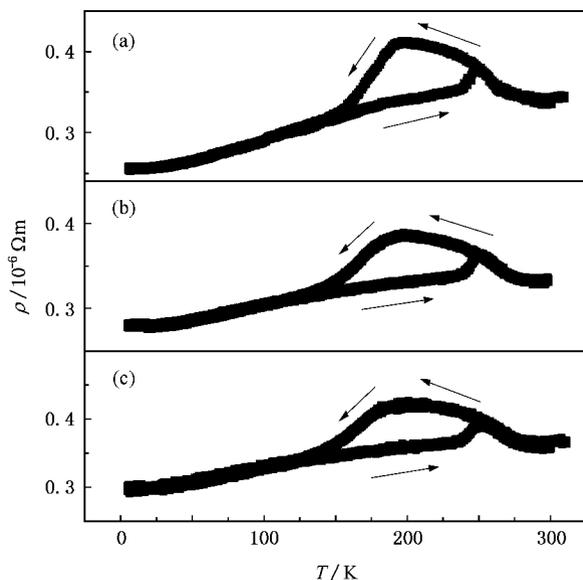


图 5 三个样品的 ρ - T 曲线 (a) 样品 1 (b) 样品 2 (c) 样品 3

分 (140—270 K), 降温曲线表示奥氏体为主相, 降至 180 K 后开始发生马氏体相变, 升温曲线表示马氏体为主相, 升至 230 K 后开始发生奥氏体相变. 显然, 相同温度下, 奥氏体为主相时的磁化强度 M 值明显高于马氏体为主相时的 M 值. 因此可以认为, 在相同温度下, 奥氏体相的磁化强度值大于马氏体相. 在图 3 的 180—230 K 温度范围内, 降温曲线和升温曲线几乎是平行的, 相同温度下两个 M 值之差可以认为是奥氏体与马氏体磁化强度之差 ΔM . 图 6 所示为在温度 200 K 时三个样品的 ΔM 与 ϵ 的关系. 从图 6 可以看到, ΔM - ϵ 呈线性. 这表明在 ϵ 不大于 6% 时, 相同温度下奥氏体与马氏体的磁化强度之差 ΔM 受到初态应变量的影响. 初态应变变量越大, 即初态马氏体相含量越大, ΔM 越小.

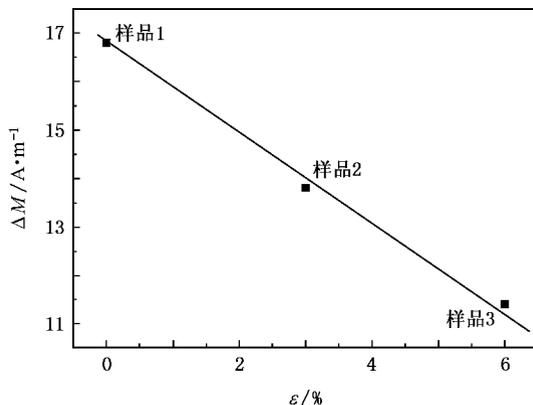


图 6 在 200 K 时三个样品的 ΔM 与 ϵ 的关系

4. 结 论

马氏体相变可以从样品的电学特性和磁学特性随温度变化的实验曲线上反映出来。

由室温的 $M-H$ 曲线测量分析得出, 纳米晶 TiNi 合金样品兼有 Pauli 顺磁相和微弱的铁磁相。样品的磁性主要显示出金属的 Pauli 顺磁性, 顺磁磁化率 $\chi_p = 2.14 \times 10^{-4}$ 。以样品 2 为例, 大约只有不到千分之一晶粒是铁磁性的, 居里温度约为 407 K。

样品的马氏体相变开始温度约为 180 K, 奥氏体

相变开始温度约为 230 K。在初始应变不大于 6% 的范围内, 机械应变减弱了 TiNi 的铁磁性, 但不改变其马氏体-奥氏体相变温度。相同温度下, 奥氏体相的铁磁性强于马氏体相的铁磁性。相同温度下奥氏体与马氏体的磁化强度之差 ΔM 受到初始应变的影响: 初始应变越大, 即初态马氏体含量越大, ΔM 越小。

感谢中国科学院物理研究所王楠林教授对本文工作的帮助。

- [1] Xu Z Y 2003 *Shanghai Met.* **25** 1 (in Chinese) [徐祖耀 2003 上海金属 **25** 1]
- [2] Otsuka K , Ren X 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 511
- [3] Wang W H , Liu Z H , Chen J L , Wu G H , Liang T , Xu H B , Cai W , Zheng Y F , Zhao L C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 635 (in Chinese) [王文洪、柳祝红、陈京兰、吴光恒、梁 婷、徐惠彬、蔡 伟、郑玉峰、赵连城 2002 物理学报 **51** 635]
- [4] Liang T , Jiang C B , Xu H B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1722 (in Chinese) [梁 婷、蒋成保、徐惠彬 2005 物理学报 **54** 1722]
- [5] Dai X F , Liu H Y , Yan L Q , Qu J P , Li Y X , Chen J L , Wu G H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2534 (in Chinese) [代学芳、刘何燕、闫丽琴、曲静萍、李养贤、陈京兰、吴光恒 2006 物理学报 **55** 2534]
- [6] Cui Y T , Hu H N , Liu G D , Dai X F , Liu Z H , Zhang M , Chen J L , Wu G H , Meng F B , Yan L Q , Qu J P , Li Y X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1450 (in Chinese) [崔玉亭、胡海宁、刘国栋、代学芳、柳祝红、张 铭、陈京兰、吴光恒、孟凡斌、闫丽琴、曲静萍、李养贤 2004 物理学报 **53** 1450]
- [7] Gong C W , Wang Y N , Yang D Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2877 (in Chinese) [宫长伟、王轶农、杨大智 2006 物理学报 **55** 2877]
- [8] Jiang Z Y , Li S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6032 (in Chinese) [姜振益、李盛涛 2006 物理学报 **55** 6032]
- [9] Sittner P , Novak V 2000 *Int. J. Plas.* **16** 1243
- [10] Jing J L , Chi Y H 2001 *Shanghai Met.* **23** 41 (in Chinese) [金嘉陵、迟永晖 2001 上海金属 **23** 41]
- [11] Saburi T , Nenno S 1981 *Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations* (New York : Metal Soc. AIME) pp1455—1479
- [12] Shimizu K , Tadaki T , Funakubo H 1987 *Shape Memory Alloys* (New York : Gordon and Breach) p1
- [13] Wayman C M , Harrison J D 1989 *J. Met.* **41** 26
- [14] Hornbogen E , Thumann M , Velten B , Euken S 1992 *Prog. Shape Memory Alloys* (Oberursel :DGM) p225
- [15] Wayman C M 1993 *MRS Bull.* **18** 49
- [16] Mao S C , Han X D , Wu M H , Hao Z F , Liu D M , Zhang Y F , Hou B H 2006 *Mater. Trans.* **47** 735
- [17] Mao S C , Han X D , Luo J F , Zhang Z 2005 *Mater. Lett.* **59** 3567
- [18] Philip T V , Beck P A 1957 *Trans. AIME* **209** 1269
- [19] Otsuka K , Sawamura T , Shimizu K 1971 *Phys. Status Solidi* **5** 457

Electro-magnetic characteristics of Ti-50.8at% Ni in martensite transition *

Hou Bi-Hui^{1)†} Zhou Qian¹⁾ Duan Ping¹⁾ Su Shao-Kui²⁾ Mao Sheng-Cheng¹⁾ Han Xiao-Dong¹⁾

^{1) 北京应用科技大学, 北京 100022, 中国}

^{2) 中国科学院物理研究所, 北京 100080, 中国}

(Received 31 January 2007 ; revised manuscript received 12 July 2007)

Abstract

Electric and magnetic properties of TiNi alloy have been investigated near the temperatures of martensite-austenite phase transition. The paramagnetism resulted from conduction electrons and the ferromagnetism resulted from a few located electrons have been analyzed from $M-H$ curves. There is an abrupt drop of magnetization at about 180 K in cooling $M-T$ curve, and there is an abrupt rise at about 230 K in heating curve. The temperature dependence of resistivity shows similar behavior to the $M-T$ curve, i.e. the resistivity $\rho-T$ of the samples also experiences abrupt change at similar temperatures. Furthermore, the temperature dependence of specific heat capacity for the sample displays an obvious peak during heating process. All the results show that the temperatures of martensite and austenite phase transition are about 180 and 230 K respectively. On the other hand, the $M-T$ curves show that the magnetization of martensite phase is smaller than that of austenitic phase at the same temperature. Moreover, when the strain is no more than 6%, the mechanical strain weakens the magnetism of TiNi alloy samples, while it does not change the temperature of martensite-austenite phase transition.

Keywords : TiNi alloy, electro-magnetic characteristics, martensite-austenite phase transition, specific heat capacity

PACC : 6470, 7540C, 7560E, 8140R

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB705601).

† E-mail : houbh@bjut.edu.cn