

文章编号: 1004 - 0609(2005) 11 - 1755 - 06

淬速对 Ni-Mn-Ga 快淬合金相变的影响^①

郭世海, 张羊换, 王国清, 祁焱, 全白云, 王新林
(钢铁研究总院 功能材料研究所, 北京 100081)

摘要: 采用快淬技术制备了 Ni-Mn-Ga 薄带合金, 研究了不同淬速对 Ni-Mn-Ga 快淬合金相变过程的影响。结果表明, 快淬合金具有典型的热弹性马氏体相变过程, 但合金的马氏体相变开始温度 M_s 比铸态合金的有所降低, 并随淬速的升高, 快淬合金的 M_s 逐渐降低。Ni-Mn-Ga 合金马氏体相变的热力学分析表明: 快淬合金晶粒愈细小, M_s 愈低; 快淬工艺不改变合金的晶体结构; 在不同淬速的快淬合金中有以 (400) 晶面为择优取向的组织存在。

关键词: Ni-Mn-Ga; 磁性形状记忆合金; 马氏体相变; 快淬

中图分类号: TG 139.6

文献标识码: A

Effect of quenching rate on phase transformation of Ni-Mn-Ga melt-spinning alloys

GUO Shi-hai, ZHANG Yang-huan, WANG Guo-qing,
QI Yan, QUAN Bai-yun, WANG Xin-lin
(Functional Material Research Institute,
Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Ni-Mn-Ga ribbons were prepared by melt-spinning technology. The effects of quenching rates on phase transformation of Ni-Mn-Ga melt-spinning alloy were investigated. The results show that Ni₄₇Mn₃₂Ga₂₁ melt-spun ribbons undergo typical thermo-elastic martensitic transformation and magnetic transition. However, M_s of melt-spun ribbons is lower than that of as-cast alloy and decreases with increasing quenching rate. Based on transformation thermodynamics analysis, the smaller the grain sizes of melt-spun alloys are, the lower the M_s is. The melt-spinning technology does not change the crystal structure of the alloy. There exist obvious textures with (400) crystal plane preferential oriented crystal structure in the melt-spun alloys with different quenching rates.

Key words: Ni-Mn-Ga; magnetic shape memory alloy; martensitic transformation; melt-spinning

Heusler 型合金 Ni-Mn-Ga 是一种新型形状记忆合金, 兼有热弹性马氏体相变和铁磁性转变, 不但可以在温度、应力场作用下诱形状记忆效应, 而且可以在磁场作用下产生形状记忆效应, 因而具有快速响应和大磁致应变的特性, 有望成为新一代驱动与传感器材料而受到人们的广泛关注^[1-4]。

人们已经对 Ni-Mn-Ga 合金的相变、结构、磁特性和磁感生应变性能等方面进行了大量的研究, 并取得了很大的进展^[5-11]。但是由于该合金脆性大, 目前研究最多的单晶材料也存在这一问题, 因而不利于进行加工处理, 限制了合金的实际应用范围。通常细化晶粒是降低合金脆性的一种有效方

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA327022)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 郭世海(1975-), 男, 博士研究生

通讯作者: 张羊换, 教授; 电话: 010-62187570; E-mail: guoshihai21@163.com

法, 采用快淬技术制备薄带 Ni-Mn-Ga 合金就可提供这一条件^[12, 13], 而且可以实现快速、批量生产, 并且快淬薄带的特定尺寸也可以直接满足一些实际应用的需要。本文作者采用快淬技术制备了 Ni-Mn-Ga 薄带合金, 研究了不同淬速对 Ni-Mn-Ga 快淬合金相变过程的影响, 并从热力学角度对马氏体相变过程进行了分析, 探索了采用快淬工艺制备 Ni-Mn-Ga 薄带合金的工艺条件。

1 实验

实验使用纯度为 99.95% 以上的 Ni、Mn、Ga 单质金属, 采用真空中频感应炉熔炼成分为 Ni₄₇-Mn₃₂Ga₂₁ 的合金样品, 浇铸成直径为 20 mm 的铸锭。采用单辊快淬法在真空快淬设备中制备薄带合金, 中频感应加热, 充氩气作保护气氛。淬速分别为 3, 6, 10 和 15 m/s。

测量样品在不同温度下的交流磁化率, 确定合金的马氏体相变温度和居里温度, 所用交流磁场为 397.9 A/m, 频率为 77 Hz, 加热与冷却速率均为 1 K/min。同时采用 Perkin-Elmer DSC-7 设备测量样品的 DSC 曲线, 对合金的马氏体相变过程进行

验证。采用 D/max/2400 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, 射线源为 Cu K α 。采用 JSM-6400 型扫描电镜对样品进行形貌组织观察。

2 结果及讨论

2.1 快淬对合金相变和结构的影响

图 1 所示为 Ni₄₇Mn₃₂Ga₂₁ 合金铸态及不同淬速时薄带样品的交流磁化率(χ)随温度(T)的变化曲线。

从图 1 中可以看到, 与铸态合金相比, 快淬薄带合金也具有典型的热弹性马氏体相变过程和磁转变过程, 但是相变温度发生了变化。合金快淬后, 马氏体相变过程向低温方向移动, 并且随淬速的升高, 马氏体相变温度降得愈低。图 2 给出了 Ni₄₇-Mn₃₂Ga₂₁ 快淬薄带 10m/s 淬速样品的 DSC 曲线, 从图中确定的合金马氏体相变温度及居里温度与图 1 用交流磁化率方法确定的相变温度相一致。为了便于比较, 将 Ni₄₇Mn₃₂Ga₂₁ 合金铸态及不同淬速薄带样品的马氏体相变温度、居里温度和相变滞后温度列于表 1 中。

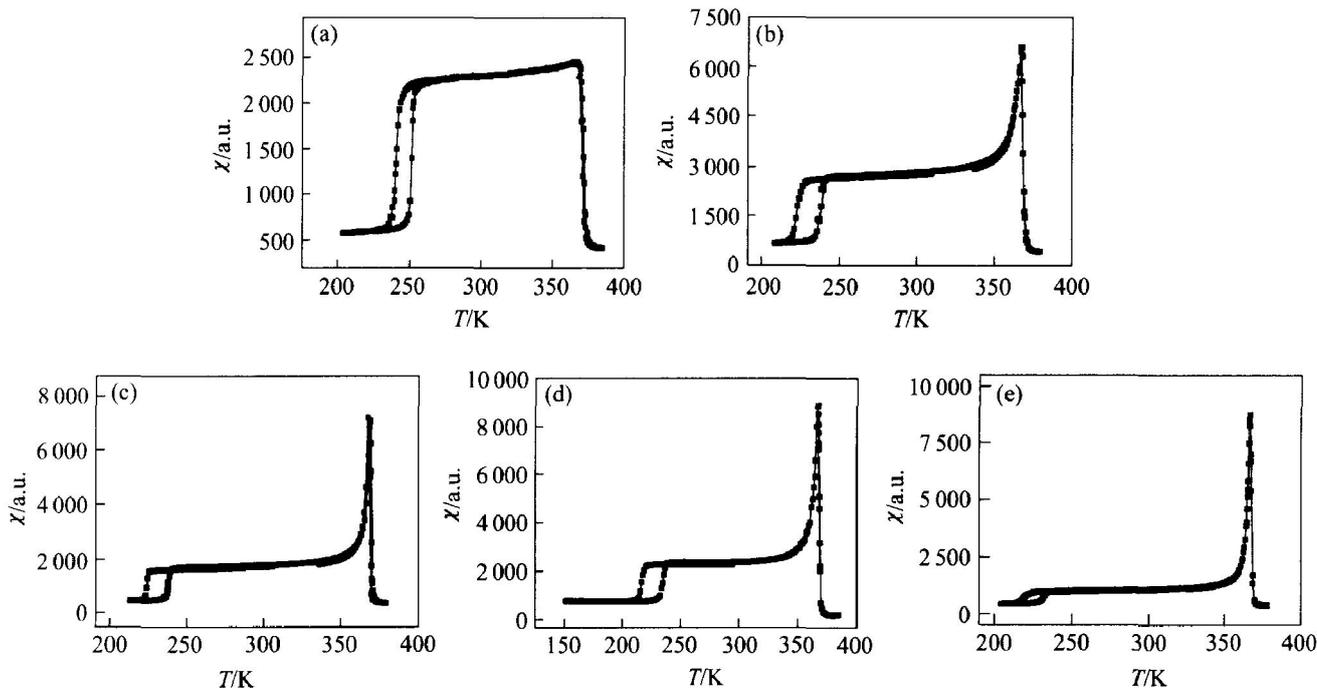


图 1 铸态及快淬合金的交流磁化率(χ)随温度的变化曲线

Fig. 1 AC magnetic susceptibility (χ) as a function of temperature in as-cast and melt-spun alloys with different quenching rates
(a) —As-cast; (b) —3 m/s; (c) —6 m/s; (d) —10 m/s; (e) —15 m/s

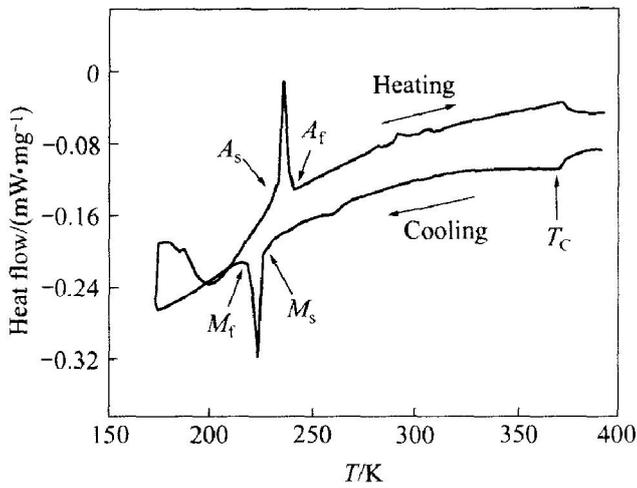


图 2 10 m/s 快淬合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve for 10 m/s melt-spun alloy

表 1 铸态及快淬合金的相变温度、居里温度及相变滞后温度

Table 1 Martensitic transformation temperatures, Curie temperatures and transformation hysteresis of as-cast and melt-spun alloys

Alloy	M_s /K	M_f /K	A_s /K	A_f /K	T_c /K	ΔT /K
As-cast	245	235	249	255	372	10
3 m/s	227	218	234	240	368	13
6 m/s	225	222	236	239	369	14
10 m/s	220	213	231	238	367	18
15 m/s	218	213	229	236	367	17

图 3 所示为 Ni₄₇Mn₃₂Ga₂₁ 合金铸态及不同淬速薄带样品的马氏体相变开始温度 M_s 和居里温度 T_c 随淬速变化的关系曲线。图中将铸态合金设定成淬速为 0 m/s。从图中可以看到, 快淬后, 合金的马氏体相变开始温度 M_s 比铸态合金有较大幅度的下降。随淬速的升高, 快淬合金的 M_s 仍逐渐降低, 但下降幅度放缓。快淬合金的 T_c 与铸态合金相比也略有下降, 但随淬速的升高而变化不大。Chernenko 等^[14] 提出, 由于快淬所引入的晶格内原子短程有序的下降低造成了快淬合金马氏体相变温度和居里温度的下降。Soltys 等^[15] 的研究进一步表明, T_c 对原子的短程有序十分敏感, 无序系数从 0 增大到 0.2 可使 T_c 下降约 15 K, 因此可以将淬速变化引起的 T_c 降低归因于原子短程有序的降低。同时, 可以认为快淬合金马氏体相变温度的降低还与快淬后合金母相的晶粒细化有关, 本文将从马氏体相变的热力学角度对此进行分析, 得到更为合理

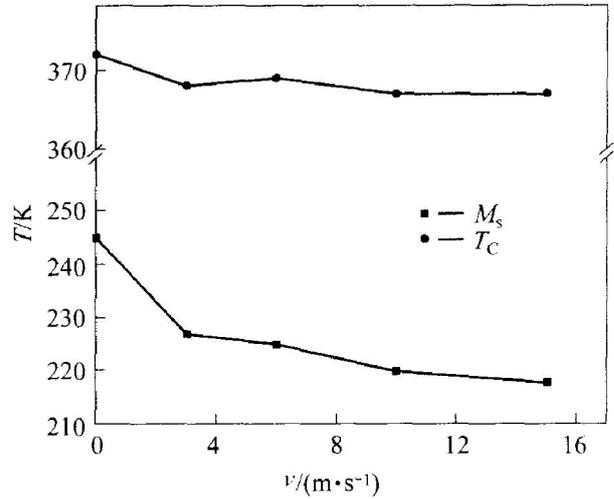


图 3 快淬合金的相变温度和居里温度随淬速(v)的变化曲线

Fig. 3 Changing curves of martensitic transformation temperatures and Curie temperatures dependent on quenching rate melt-spun alloys

的解释。

另外, 从表 1 中可以发现, 薄带合金的相变滞后温度随淬速的升高而增大, 这意味着快淬合金随淬速的升高, 合金发生马氏体相变时克服界面摩擦所需能量升高, 相变所需驱动力增加。

图 4 所示为 Ni₄₇Mn₃₂Ga₂₁ 合金铸态及不同淬速薄带样品室温下 X 射线衍射谱。对比 Ni₂MnGa 合金的标准 X 射线衍射谱, 对衍射峰进行晶面指数的

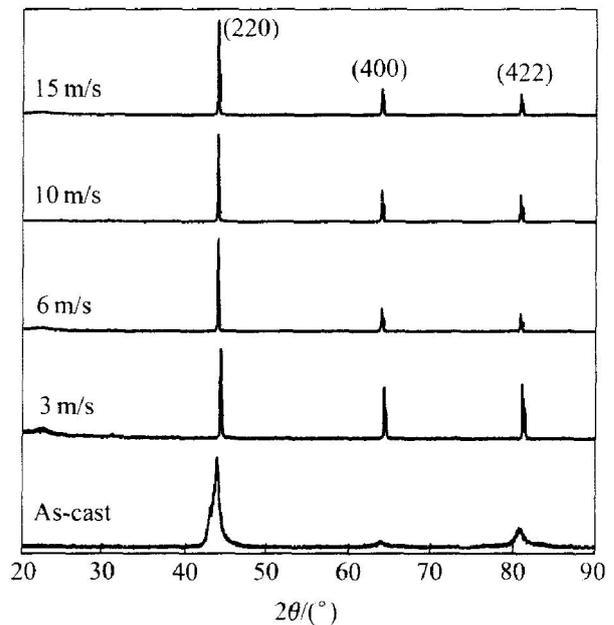


图 4 室温时铸态及薄带合金的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of as-cast and melt-spun alloys at room temperature

标定, 取衍射谱中的三强线计算合金在室温下晶体结构的晶格常数。通过 X 射线衍射谱可以确定合金在室温时为立方 L2₁ 结构, 铸态合金的晶格常数 a 约为 0.5855 nm, 快淬样品的晶格常数 a 约为 0.5840 nm, 且不同淬速的晶格常数基本不变, 说明淬速对合金晶体结构的影响并不明显。另外, 从图 4 中可以看出, 铸态合金的衍射峰较为宽化, 而快淬薄带的衍射峰较为尖锐, 特别是衍射峰(400)的强度升高, 说明在快淬薄带中有明显的织构存在。这种织构表现为快淬薄带以(400)晶面为择优取向。

2.2 快淬薄带合金马氏体相变的热力学分析

NiMnGa 合金具有典型的热弹性马氏体相变特征, 其相变在热力学上属于一级相变。描述热弹性马氏体相变的两个基本特征是相变可逆性和相变热滞后。可逆性是指当冷却时进行高温母相转变为马氏体的相变, 当加热时发生马氏体逆变为母相的相变。在冷却时开始形成马氏体时的温度标以 M_s , 相变完成的温度记为 M_f ; 在加热时开始逆相变形成高温相的温度记为 A_s , 逆相变完成的温度记为 A_f 。

马氏体相变开始温度 M_s 在热力学上有重要的意义。以 T_0 表示母相和马氏体自由能相等的温度, 它可以由热力学计算求得, 也可由实验方法求得。 T_0 一般以马氏体相变开始温度 M_s 和逆转变开始温度 A_s 的平均值来计算, 即 $T_0 = 1/2(M_s + A_s)$ 。按热力学, 温度必须低于 T_0 相变才能开始, 因此 M_s 的高低, 即 $T_0 - M_s$ 的值表示相变的滞后程度, 也表示相变所需驱动力的大小。 $T_0 - M_s$ 愈大, 则相变的滞后程度愈大, 相变所需的驱动力愈大。

母相的化学成分是影响温度的先天因素, 也是最主要的因素。在母相化学成分不变的前提下, 母相的晶粒大小也对 M_s 温度有较大的影响, 但以往的研究多应用于工业钢中。通常, 马氏体相变时的自由能变化 ΔG 可以表示为^[16]

$$\Delta G = \Delta G_{ch} + \Delta G_{dil} + \Delta G_{sh} + \Delta G_s \quad (1)$$

式中 ΔG_{ch} 为母相与马氏体相之间的单位体积化学自由能差, 假定相变中焓变 ΔH 和熵变 ΔS 均为常数(不随温度而变), q 为相变潜热, 在等压时 $\Delta H = q$, T_0 为两相平衡温度, 则 ΔG_{ch} 可简单的表示为

$$\Delta G_{ch} = \Delta H - T \Delta S = q(1 - T/T_0) \quad (2)$$

ΔG_{dil} 为相变引起的单位体积膨胀能, 可表示为

$$\Delta G_{dil} = \frac{E}{9(1-\nu)} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \quad (3)$$

式中 E 和 ν 分别为材料的弹性模量和泊松比。

ΔG_{sh} 为单位体积相变切变能, 可表示为

$$\Delta G_{sh} = \frac{1}{2} \tau \gamma = \frac{1}{2} (\tau_0 + K d^{-1/2}) \gamma \quad (4)$$

式中 τ 为晶体的切变强度, 按 Hall-Petch 公式, 晶体的切变强度 τ 与晶体材料的晶粒大小(晶粒直径 d) 有关, $\tau = \tau_0 + K d^{-1/2}$, τ_0 为材料单晶体的临界切应力, γ 为相变应变, K 为材料常数(正值)。材料的切变强度一般为马氏体相变的阻力。

ΔG_s 指所有表面能的变化, 包括新相形成所增加的表面能, 新相(马氏体)内亚结构形成的储存能, 以及可能产生微裂纹所形成的表面能。

将式(2)、(3)和(4)代入式(1), 得

$$\Delta G = q \left[1 - \frac{T}{T_0} \right] + \frac{1}{2} (\tau_0 + K d^{-1/2}) \gamma + \frac{E}{9(1-\nu)} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \Delta G_s \quad (5)$$

当 $T = M_s$, $\Delta G = 0$, 则有

$$M_s = \left[1 + \frac{\tau_0 \gamma}{2q} + \frac{E}{9(1-\nu)} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \frac{\Delta G_s}{q} \right] T_0 + \frac{K \gamma T_0}{2q} d^{-1/2} \quad (6)$$

设

$$M_s^0 = \left[1 + \frac{\tau_0 \gamma}{2q} + \frac{E}{9(1-\nu)} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \frac{\Delta G_s}{q} \right] T_0, \quad k = \frac{K \gamma T_0}{2q}$$

则得

$$M_s = M_s^0 + k d^{-1/2} \quad (7)$$

当 $d \rightarrow \infty$, $M_s = M_s^0$, M_s^0 可视为单晶体的 M_s 。由于 q 为负值, 因此 k 为负值。由式(7)可见, M_s 与母相晶粒直径的 $-1/2$ 次方呈线性关系, 其斜率为负, 即母相晶粒愈细($d^{-1/2}$ 值愈大), 其 M_s 愈低。

图 5 所示为 Ni₄₇Mn₃₂Ga₂₁ 快淬薄带母相的金相组织照片。从图 5 可以看出, 对于 NiMnGa 快淬薄带合金来说, 快淬后合金晶粒显著细化, 而且随淬速的升高, 晶粒更加细化。因此, NiMnGa 快淬薄带合金的 M_s 的下降可以用母相的平均晶粒细化来解释。

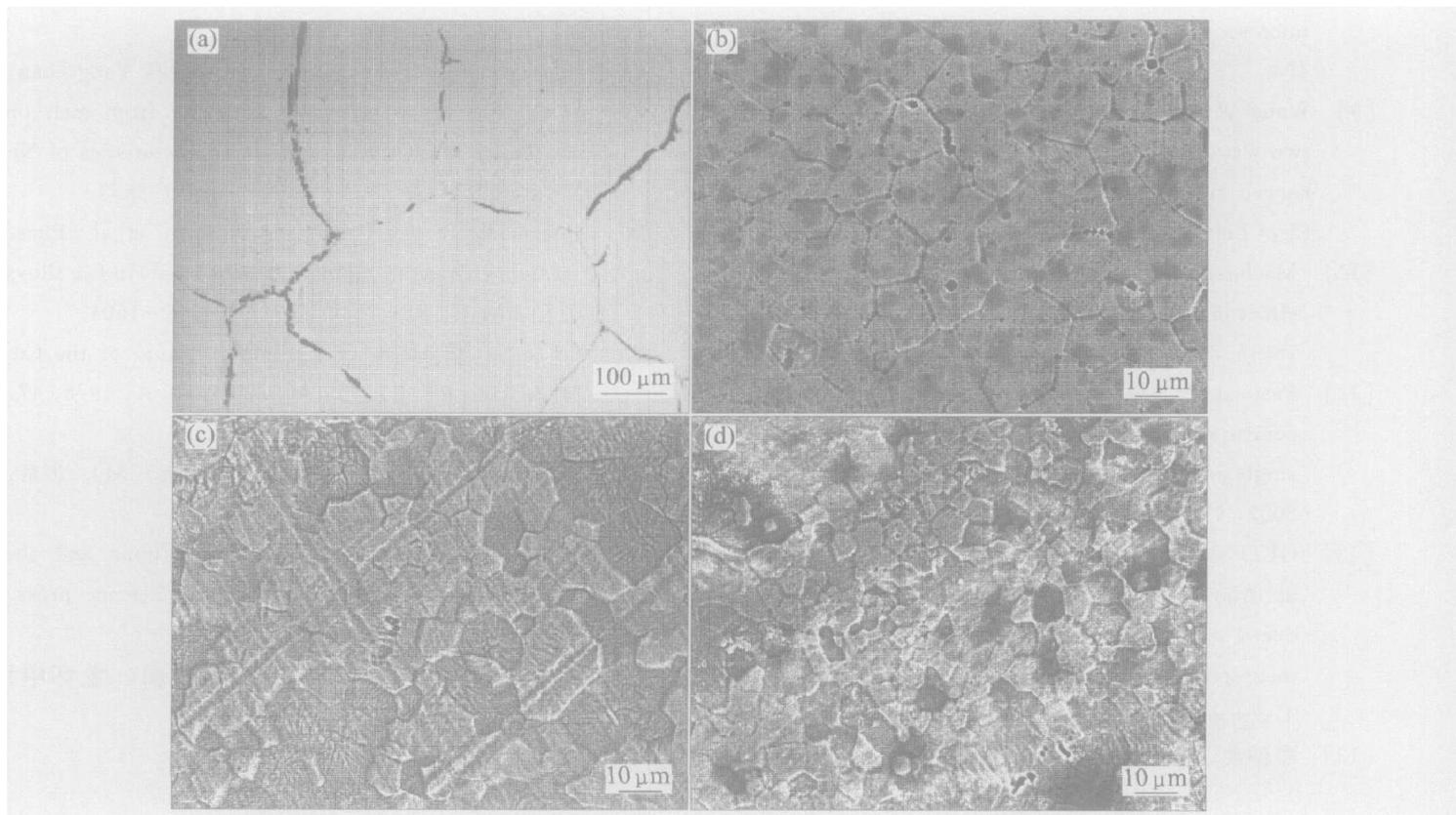


图 5 Ni₄₇Mn₃₂Ga₂₁ 合金铸态及快淬薄带样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of as-cast and melt-spun alloys with different quenching rates

(a) As-cast; (b) 6 m/s; (c) 10 m/s; (d) 5 m/s

3 结论

快淬薄带合金也具有典型的热弹性马氏体相变过程, 但是相变温度降低, 随淬速升高, 马氏体相变温度降低得越多。通过对 NiMnGa 合金马氏体相变热力学分析得出结论, M_s 与母相晶粒直径的 $-1/2$ 次方呈线性关系, 即母相晶粒愈细 ($d^{-1/2}$ 值愈大), 其 M_s 愈低。快淬后合金晶粒显著细化, 而且随淬速的升高, 晶粒愈细化, 导致 M_s 愈低。快淬工艺不改变合金的晶体结构, 且不同淬速的合金晶格常数基本不变。在不同淬速的快淬合金中有明显的织构存在, 这种织构表现为快淬薄带以 (400) 晶面为择优取向。

致谢

在本课题的研究过程中, 得到了中科院物理所吴光恒老师的帮助, 在此表示感谢。

REFERENCES

[1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, et al. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals

[J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(13): 1966-1968.

[2] Wu G H, Yu C H, Meng L Q, et al. Giant magnetic-field-induced strains in Heusler alloy NiMnGa with modified composition[J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(19): 2990-2992.

[3] GUO Shi-hai, ZHANG Yang-huan, ZHAO Zeng-qi, et al. Martensitic transformation and magnetic-field-induced strain in NiMnGa-RE (RE = Tb, Sm) alloy [J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22(5): 632-635.

[4] Handley R C O, Murray S J, Marioni M, et al. Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials [J]. J Appl Phys, 2000, 87(9): 4712-4717.

[5] Obrado E, Gonzalez-Comas A, Manosa L, et al. Magnetoelastic behavior of the Heusler Ni₂MnGa alloy[J]. J Appl Phys, 1998, 83(11): 7300-7302.

[6] Vassiliev A. Magnetically driven shape memory alloys [J]. J Magn Magn Mater, 2002, 242-245: 66-67.

[7] Filippov D A, Khovailo V V, Koledov V V, et al. The magnetic field influence on magnetostructural phase transition in Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga [J]. J Magn Magn Mater, 2003, 258-259: 507-509.

[8] Murakami Y, Shindo D, Suzuki M, et al. Magnetic domain structure in Ni_{53.6}Mn_{23.4}Ga_{23.0} shape memory alloy films studied by electron holography and Lorentz

- microscopy [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 485 - 494.
- [9] Wang W H, Wu G H, Chen J L, et al. Stress-free two-way thermoelastic shape memory and field-enhanced strain in $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$ single crystals [J]. *J Phys Lett*, 2000, 11: 3245 - 3247.
- [10] Maclaren J M. Role of alloying on the shape memory effect in Ni_2MnGa [J]. *J Appl Phys*, 2002, 91(10): 7801 - 7803.
- [11] Pasquale M, Sasso C P, Besseghini S, et al. Temperature dependence of magnetically induced strain in single crystal samples of $NiMnGa$ [J]. *J Appl Phys*, 2002, 91(10): 7815 - 7817.
- [12] GUO Shi-hai, ZHANG Yang-huan, LI Jian-liang, et al. Martensitic transformation and magnetic field-induced strain in magnetic shape memory alloy $NiMnGa$ melt-spun ribbon [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2005, 21(2): 211 - 214.
- [13] 李健靓, 赵韦人, 张羊换. 熔体快淬对 $NiMnGa$ 合金马氏体相变特征及应变的影响 [J]. *物理学报*, 2003, 52(11): 2849 - 2853.
- LI Jian-liang, ZHAO Wei-ren, ZHANG Yang-huan, et al. The effect of rapid quenching from melt on martensitic transition and strain characteristics of $NiMnGa$ alloy [J]. 2003, 52(11): 2849 - 2853.
- [14] Chernenko V A, Cesari E, Pons J, et al. Phase transformations in rapidly quenched $NiMnGa$ alloys [J]. *J Mater Res*, 2000, 15(7): 1496 - 1504.
- [15] Soltys J, Turek K. Electronic structure of the $CuMnAl$ Heusler alloy [J]. *Acta Phys Pol A*, 1975, 47: 521 - 524.
- [16] 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体(第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 238 - 471.
- XU Zuyao. *Martensitic Transformations and the Martensite (2nd Ed)* [M]. Beijing: Science press, 1999. 238 - 471.

(编辑 龙怀中)