

Ni-Mn基铁磁

形状记忆合金的马氏体相变

及其相关物理效应研究

◎ 轩海成 著



东北师范大学出版社
NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

Ni-Ti

形状记忆合金的马氏体相变 及其相关物理效应研究

国家自然科学基金项目
批准号：50174001
2001.4
ISBN 978-7-5602-2823-7

形状记忆合金的马氏体相变及其相关物理效应研究
◎轩海成 著

东北师范大学出版社 长春

图书在版编目 (CIP) 数据

Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金的马氏体相变及其相关物理效应研究 / 轩海成著. —长春: 东北师范大学出版社, 2014. 4

ISBN 978 - 7 - 5602 - 9888 - 7

I. ① N… II. ① 轩… III. ① 磁性合金—物理效应—研究 IV. ① TG132. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 071752 号

□ 策划编辑: 李 燕

□ 责任编辑: 李 燕 曲 颖 □ 封面设计: 张 曼

□ 责任校对: 刘晓军 □ 责任印制: 刘兆辉

东北师范大学出版社出版发行

长春净月经济开发区金宝街 118 号 (邮政编码: 130117)

网址: <http://www.nenup.com>

东北师范大学出版社激光照排中心制版

河北省廊坊市永清县鼎盛亚胶印有限公司

河北省廊坊市永清县燃气工业园榕花路 3 号 (065600)

2015 年 3 月第 1 版 2015 年 3 月第 2 次印刷

幅面尺寸: 148 mm×210 mm 32 开本 印张: 6 字数: 170 千

定价: 40.00 元

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 固态相变概论	1
第二节 磁相变材料中的相关物理效应	7
第三节 磁性相变合金的研究进展	34
第四节 本书的研究思路和主要内容	44
参考文献	46
第二章 样品的制备和表征	51
第一节 样品的制备	51
第二节 结构和性能表征	52
第三章 元素掺杂对 Ni-Mn-Sn 铁磁形状记忆合金马氏体相变和磁热效应的影响	61
第一节 铁磁形状记忆合金简介	61
第二节 Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金的结构和磁性马氏体相变	63
第三节 $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11-x}\text{Sb}_x$ 合金的马氏体相变与等温磁熵变	65

第四节 硼掺杂对 Ni-Mn-Sn 合金马氏体相变和磁熵变的影响	71
第五节 本章小结	82
参考文献	82
 第四章 退火对 Ni-Mn-Sn 快淬条带马氏体相变、磁熵变和磁电阻的影响	87
第一节 引言	87
第二节 退火对 Ni-Mn-Sn 快淬条带马氏体相变、磁熵变的影响	88
第三节 退火对 Ni-Mn-Sn 快淬条带输运性质的影响	96
第四节 本章小结	100
参考文献	101
 第五章 高锰含量 Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金的交换偏置、磁热和磁电阻效应研究	103
第一节 引言	103
第二节 高锰含量 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40-x}\text{Sn}_{10+x}$ 合金的交换偏置效应研究	106
第三节 $\text{Mn}_{47+x}\text{Ni}_{43-x}\text{Sn}_{10}$ 合金的马氏体相变、磁热和磁电阻效应研究	113
第四节 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{In}_x$ 合金的马氏体相变和磁热效应研究	120
第五节 本章小结	124
参考文献	126

第六章 元素掺杂对高 Mn 含量 Mn-Ni-Sn 合金马氏体相变和	
磁热效应的影响	129
第一节 引 言.....	129
第二节 Mn-Ni-Sn-Ge 合金的马氏体相变和磁热效应	132
第三节 Mn-Ni-Cu-Sn 合金的马氏体相变和磁热效应	139
第四节 Mn-Ni-Ti-Sn 合金的马氏体相变和磁热效应	145
第五节 本章小结.....	152
参考文献.....	154
 第七章 元素掺杂对 Ni-Mn-Al 合金马氏体相变和相关物理效应	
的研究	158
第一节 引 言.....	158
第二节 Ni-Co-Mn-Al 合金的马氏体相变及相关物理	
效应研究.....	160
第三节 Ni-Fe-Mn-Al 合金的马氏体相变和磁热效应	
研究.....	169
第四节 本章小结.....	176
参考文献.....	177
 第八章 总结和展望	180
参考文献.....	183

第一节 固态相变概论

固态相变的种类有很多,从不同的角度可以把相变分成不同的种类。

1.1.1 固态相变的热力学分类

相变的热力学分类是指根据温度和压力对自由焓的偏导函数在相变点的数学特征——连续或非连续，将相变分为一级相变、二级相变或更高级的相变^[1-3]。

(1) 一级相变

发生相变时，相变前后两个相，即新相 α 和母相 β ，吉布斯自由能 G 和化学势 μ 相等，即 $G_\alpha = G_\beta$ ， $\mu_\alpha = \mu_\beta$ ， T 为温度， P 为压强，此时化学势的一级偏导不相等的相变称为一级相变。

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P \quad (1.1)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial P}\right)_T \quad (1.2)$$

由热力学基本理论：

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1.3)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V \quad (1.4)$$

所以

$$\left. \begin{array}{l} S_\alpha \neq S_\beta \\ V_\alpha \neq V_\beta \end{array} \right\} \quad (1.5)$$

即在发生一级相变时，熵 S 和体积 V 发生不连续变化，说明一级相变存在相变潜热和体积的变化，而焓的突变就表示相变潜热。熵值变化的最直观表现是凝聚状态和晶体结构的变化。所以升华、熔化、凝固、气化等物态变化，以及具有晶体结构变化的金属固态相变都是一级相变。在相变点处，虽然一级相变前后两相的自由能相等，但是由于结

构重组需要越过势垒，或者新相形成需要提供正值的界面能，结果导致升温与降温过程发生相变的温度并不相等，这是一级相变的热滞现象^[3]。在铁磁材料（铁电材料）的一级相变点附近，温度保持不变，施加磁场（电场），也可以得到磁场（电场）诱导的一级相变，并且存在类似的磁滞（电滞）现象。

(2) 二级相变

在二级相变中，相变前后两相的化学势相等，化学势的一级偏导数也相等，但化学势的二级偏导数不相等^[1-2]，即

$$\left(\frac{\partial\mu_{\alpha}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\mu_{\beta}}{\partial T}\right)_P \quad (1.6)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_{\alpha}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial\mu_{\beta}}{\partial P}\right)_T \quad (1.7)$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu_{\alpha}}{\partial T^2}\right)_P \neq \left(\frac{\partial^2\mu_{\beta}}{\partial T^2}\right)_P \quad (1.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu_{\alpha}}{\partial P^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2\mu_{\beta}}{\partial P^2}\right)_T \quad (1.9)$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu_{\alpha}}{\partial T\partial P}\right) \neq \left(\frac{\partial^2\mu_{\beta}}{\partial T\partial P}\right) \quad (1.10)$$

已知

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \quad (1.11)$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = VK \quad (1.12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\lambda \quad (1.13)$$

式中, $K = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 为等温压缩系数; $\lambda = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 为等压膨胀系数; $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ 为等压比热。因此相变发生时, $S_\alpha = S_\beta$; $V_\alpha = V_\beta$; $C_{P\alpha} \neq C_{P\beta}$; $K_\alpha \neq K_\beta$; $\lambda_\alpha \neq \lambda_\beta$ 。即在二级相变时, 相变潜热和体积均没有变化, 但是比热 C_P , 压缩系数 K , 膨胀系数 λ 有突变。材料的有序无序转变、磁性转变以及超导体转变都是二级相变^[1-2]。

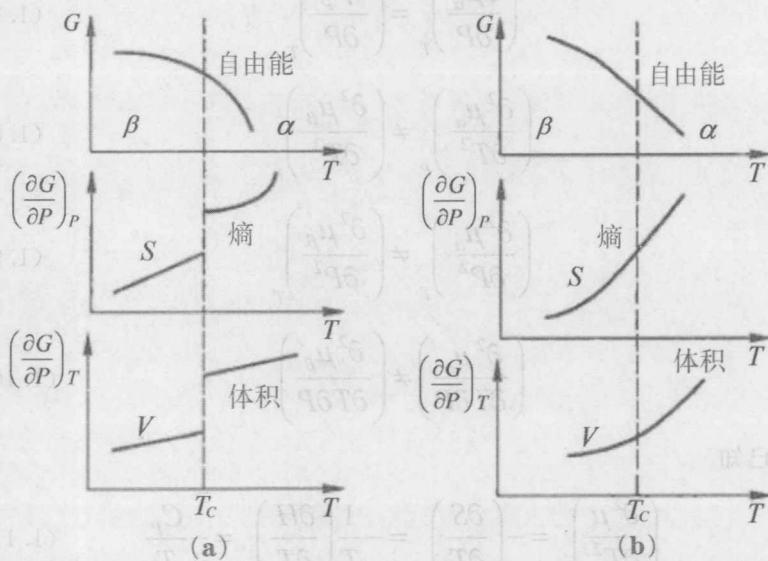


图 1.1 热力学函数与温度的关系 (a) 一级相变 (b) 二级相变

一级、二级相变的自由能、体积和熵随温度变化的关系如图 1.1 所示。

1.1.2 固态相变的原子迁移特征分类

固态相变过程中发生相的晶体结构的改造或化学成分的调整,需要靠原子迁移才能完成。根据相变过程中原子的迁移情况可以将固态相变分为扩散型相变和非扩散型相变^[2, 4]。

(1) 扩散型相变

如果原子的迁移造成原有原子邻近关系的破坏,则属于扩散型相变,也称为“非协同型”转变。只有当温度足够高,原子活动能力足够强时,才能发生扩散型相变。温度越高,原子的活动能力越强,扩散距离也就越远。所以同素异构转变、脱溶型相变、多形性转变、共析型相变、有序化转变和调幅分解等均属于扩散型相变。

扩散型相变的基本特点是:①单个原子独立、无序地在新旧相之间迁移扩散,所以扩散型相变也称为非协同型转变;②相变速率受控于原子迁移的速度,扩散激活能和温度是相变过程中的绝对控制因素;③只有因新相和母相比容不同引起的体积变化,没有宏观形状的改变^[2]。

(2) 非扩散型相变

相变过程中原子不发生扩散,没有破坏原有原子的邻近关系,并且参与转变的所有原子的运动是协调一致的相变属于非扩散型相变,也称为“协同型”转变。非扩散型相变时原子仅作有规则的迁移使得晶体点阵发生改组。迁移时,相邻原子的相对移动距离不超过一个原子间距,同时相邻原子的相对位置保持不变。

非扩散型相变的一般特征是:①存在由于均匀切变引起的宏观形状的改变,可在预先制备的抛光试样表面上出现浮凸现象;②相变不需要通过扩散,新相和母相的化学成分相同;③新相和母相之间存在一定的晶体学位向关系;④某些材料发生非扩散相变时,相界面移动速度极快,可接近声速^[4]。

马氏体相变以及某些纯金属在低温下进行的同素异构转变即为非扩散型相变,这类固态相变均在原子不能(或不易)扩散的低温条件下发生。与扩散型相变的根本区别是马氏体相变的界面推移速度与原子的热激活跃迁因素无关。界面处母相一侧的原子并不是以热激活机制单个

地、无序地、统计地跃过相界面进入新相，而是一种集体定向的协同位移。相界面在推移的过程中保持着共格关系。最近，徐祖跃在国际马氏体相变会议上提出了马氏体相变定义的新观点：替换原子经无扩散位移产生形状改变和表面浮凸，呈不变平面应变特征的一级形核—长大型相变。马氏体相变广泛存在于钢、有色金属以及陶瓷等材料中。马氏体相变是钢的主要强化手段之一，也是一些材料获取某些特殊功能的手段，比如形状记忆合金的形状记忆功能。

1.1.3 固态相变的其他分类

除了前面讨论的相变分类，还可以从其他方面对固态相变进行分类，比如按平衡状态分类，可将相变分为平衡相变和非平衡相变；从相变方式上可将相变分为有核相变和无核相变等等。

平衡相变是指在极其缓慢的加热或冷却条件下发生的一类相变。一般来说，平衡相变是一种扩散型相变。因为固态相变中，原子的扩散更需要时间，在极其缓慢的加热或冷却条件下，原子有充分的时间进行扩散。另外，在分析平衡相图时，涉及一些重要的平衡相变，主要包括同素异构或多形性转变、三相平衡转变、平衡脱溶、调幅分解、有序—无序转变等。非平衡相变是指快速加热或冷却时，平衡转变被抑制，将获得非平衡态或亚稳态组织。固体中发生非平衡相变主要有以下几种：伪共析相变、马氏体相变、贝氏体相变、非平衡脱溶沉淀。

有核相变是通过形核—长大的方式进行的。新相晶核可以在母相中均匀形成，也可以在母相中某些有利部位优先形成。新相晶核形成后不断长大，使相变过程得以完成。新相与母相之间由相界面隔开。大部分金属固态相变均属于有核相变，无核相变时没有形核阶段。无核相变以固溶体中的成分起伏为开端，通过成分起伏形成高浓度区和低浓度区，但是两者之间并没有明显的界限，成分从高浓度区连续过渡到低浓度区，并且依靠上坡扩散使浓度差逐渐增大，导致由一个单相固溶体分解成为成分不同而点阵结构相同的通过共格界面相联系的两个相。

综上所述，尽管材料的固态相变种类繁多，但就相变过程的实质而言，所发生的变化主要包括以下三个方面：结构、成分和有序化程度。

有的相变只有某一种变化，而有的相变则同时有两种或者两种以上的变化。另外，同一种金属材料在不同条件下可发生不同的相变，从而获得不同的组织和性能。

第二节 磁相变材料中的相关物理效应

在当代社会，制冷技术已经几乎渗透到各个生产技术、科学研究领域，并在改善人类的生活质量方面发挥着越来越重要的作用^[5]。目前已涉及石油化工、低温工程、高能物理、精密仪表、超导电技术、电力工业、交通、计算技术、航空航天、医疗器械以及日常生活。在当代制冷技术飞速发展的过程中，制冷剂的发明与发展起着举足轻重的作用。

当前工业制冷剂有 30 多种，常用的有氟利昂和氨。氨是较早使用的制冷剂，广泛地应用于冷藏、冷库等大型制冷设备中。其主要优点是单位容积产冷量大，成本便宜，不与金属及冷藏油反应，热稳定性好，但也有毒性大、腐蚀有机配件的明显缺点。其次是氟利昂，它以无毒无臭、不燃不爆、稳定性好、对设备有良好的润滑作用而成为制冷工业的明星。但是，氟利昂有其致命的缺点，它是一种“温室效应气体”，温室效应值比二氧化碳大 1700 倍，更危险的是它会破坏大气层中的臭氧，使过量的紫外线到达地球表面，直接影响到人类和其他生物的生存。1987 年 80 多个国家参加签署的《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》规定，到 2000 年全世界限制或禁止使用氟利昂制冷剂，我国于 1991 年 6 月加入这个国际公约并规定，到 2010 年禁止生产和使用氟利昂等氟氯碳和氢氟氯碳类化合物。因此，加快研究开发无害的新型制冷剂或不使用氟利昂的其他类型制冷技术尤显重要。

磁制冷是以磁性材料为工质的一种独特的制冷技术，其基本原理是利用磁制冷材料的磁热效应达到制冷的目的。磁制冷技术是一种新型绿色制冷技术，与传统气体压缩制冷相比具有明显的优势。第一，无环境污染，由于工质为固体材料以及在其循环回路中可用水做传热介质，消除了由于使用氟利昂等制冷剂所带来的破坏臭氧层、有毒、易燃、易泄漏、温室效应等损害环境的缺陷；第二，高效节能，磁制冷的效率能达

到卡诺循环效率的 60%~70%，然而气体压缩制冷一般只有 5%~10%，可见节能效果非常明显；第三，稳定可靠，由于无需气体压缩机，运动部件较少，且转速缓慢，可大幅降低振动与噪声，同时寿命长、可靠性高，便于维修。

磁制冷技术因具备上述明显的优势，具有广泛的应用前景，受到了各发达国家的高度重视。加之国际上对氟利昂工质的限制使用，许多专家预计磁制冷技术将可能逐步替代传统的制冷技术为人类服务。首先是在近室温区间有着广阔的应用前景：磁制冷中央空调以及高档汽车空调可能首先得到应用，量大面广的家用磁空调、家用磁冰箱也有很大的发展前景。其次，磁制冷在空间和核技术等国防领域也有着独到的用途：这些领域要求冷源设备的重量轻，振动和噪声小，可靠性高，操作方便，工作周期长，工作温度和冷量范围广。正因为磁制冷技术的优势和广阔的应用前景，加快磁制冷材料及磁制冷技术的研究开发具有重大的意义。

1.2.1 磁制冷和磁热效应

磁制冷是利用自旋系统磁熵变的制冷方式，主要利用磁性材料的磁热效应 (Magnetocaloric Effect)。即磁制冷材料等温磁化时，其磁矩排列有序化，从而磁熵减小，工质向外界放出热量；而绝热退磁时，其磁矩排列又趋于无序状态，从而磁熵增大，工质从外界吸收热量，达到制冷目的。

磁制冷的研究可以追溯到 19 世纪末，1881 年 Warburg^[6] 首先观察到金属铁在外加磁场中的热效应。20 世纪初，Langevin 通过改变顺磁材料的磁化强度实现了可逆温度变化^[7]。1918 年 Weiss^[8] 等人研究了金属 Ni 的磁热效应。1926 年 Debye^[9]、1927 年 Giauque^[10] 两位科学家分别从理论上推导出可以利用绝热去磁制冷的结论，极大地促进了磁制冷的发展。1933 年 Giauque 等人^[11] 以顺磁盐 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为工质成功获得了 1 K 以下的超低温。目前利用顺磁盐绝热去磁已达到 0.1 mK，而利用核去磁制冷方式可获得 2×10^{-9} K 的极低温，此后磁制冷的研究得到了蓬勃发展。最初，人们在极低温温区针对液氢、超氢

的冷却对顺磁盐磁制冷材料进行了详细的研究。随后，又在低温温区进行了相关研究。1976 年，Brown^[12] 首次实现了室温磁制冷，从那时起人们开始了寻找具有较高性能的室温磁制冷材料的研究。

在工业生产和科学研究中，人们通常把人工制冷分为低温制冷、中温制冷和高温制冷。低温制冷的制取温度低于 20 K，中温制冷制取温度为 20~80 K，高温制冷的制取温度高于 80 K。20 世纪 30 年代，以顺磁盐类作为磁制冷工质成功地获得 mK 量级的极低温；1.5~20 K 是制备液氮的重要温区，20 世纪 80 年代问世的 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) 石榴石化合物是这一温区的理想工质。20 世纪 90 年代发现含铁的钇镨石榴石化合物 $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ 的磁熵变大于 GGG^[13]，成为这一温区最佳的磁制冷工质。20~80 K 是制备液氢、液氮的重要温区，这时如果仍采用顺磁盐作为磁工质，则需超高工作磁场，这在现实中是不可能的。

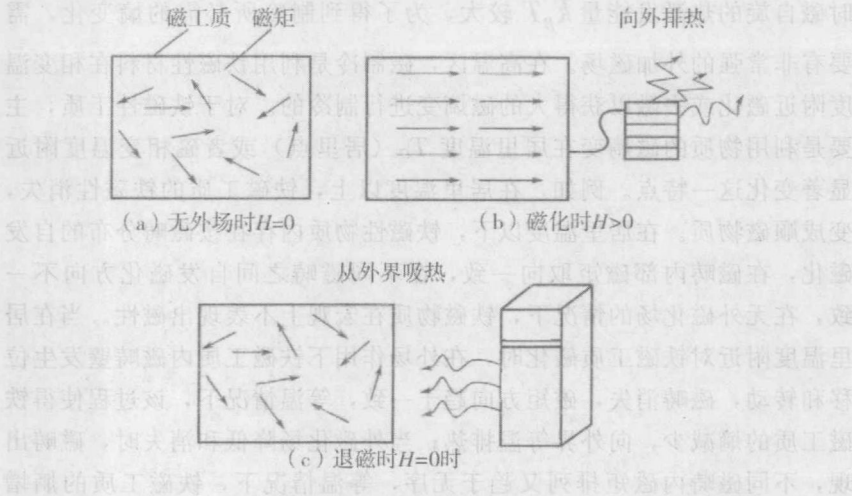


图 1.2 顺磁物质磁制冷原理示意

磁热效应是磁性材料的一种固有特性，它是指外磁场的变化所引起的材料自身磁熵改变和同时伴随着的材料吸热放热过程。物质由原子构成，原子由电子和原子核构成，电子有自旋磁矩还有轨道磁矩，这使得有些物质的原子或者离子带有磁矩。磁性物质从一种有序态转变到另一

种有序态或无序态，或相反由无序态转变为一种有序态（包括顺磁材料的原子磁矩或离子在外磁场作用下，趋向于沿外磁场方向排列，进一步形成较为有序的状态），往往都伴随着熵值的变化，这就是通常所说的磁熵变（Magnetic Entropy Change）。顺磁材料的原子磁矩或离子在无外场时是杂乱无章的，在外磁场作用下，原子的磁矩沿外场方向排列，使磁矩有序化，从而材料的磁熵降低，这时会向外放出热量；而当去掉外磁场时，材料系统的磁有序降低，磁熵增大，这时会从外界吸收热量。如果把这两个磁化放热和去磁吸热的过程用一个循环连接起来，就能使得磁性材料不断地从一端吸热而在另一端放热，从而达到制冷的目的。这就是利用顺磁盐类绝热去磁在低温区获得磁制冷的原理。磁制冷的原理示意如图 1.2。

在高温区的磁制冷不能采用顺磁状态的磁性物质作为工质，因为这时磁自旋的热激发能量 $k_B T$ 较大，为了得到制冷所必需的熵变化，需要有非常强的外加磁场。在高温区，磁制冷是利用铁磁性材料在相变温度附近磁化或去磁以获得大的磁熵变进行制冷的。对于铁磁性工质，主要是利用物质的磁熵变在居里温度 T_C （居里点）或者磁相变温度附近显著变化这一特点。例如，在居里温度以上，铁磁工质的铁磁性消失，变成顺磁物质。在居里温度以下，铁磁性物质内存在按磁畴分布的自发磁化，在磁畴内部磁矩取向一致，在不同磁畴之间自发磁化方向不一致，在无外磁化场的情况下，铁磁物质在宏观上不表现出磁性。当在居里温度附近对铁磁工质磁化时，在外场作用下铁磁工质内磁畴壁发生位移和转动，磁畴消失，磁矩方向趋于一致，等温情况下，该过程使得铁磁工质的熵减少，向外界等温排热；当外磁化场降低和消失时，磁畴出现，不同磁畴内磁矩排列又趋于无序，等温情况下，铁磁工质的熵增加，向外界等温吸热，从而达到制冷的目的（如图 1.3 所示）。

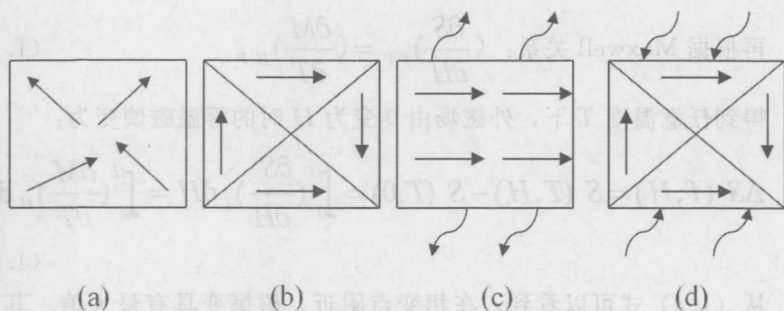


图 1.3 铁磁物质磁制冷原理示意

(a) $T > T_c$ 铁磁材料处于顺磁状态；(b) $T < T_c$ 铁磁材料发生自发磁化，表现出铁磁性；(c) 在 T_c 附近磁化时，熵减小，等温排热；(d) 去磁，熵增加，等温吸热

1.2.1.1 磁热效应的热力学基础

从广义上讲，磁热效应描述的是这样一种现象：当对磁性物体施加磁场时，一般将引起微小的温度上升或下降。从狭义上讲，磁热效应是指对铁磁性物质施加一个弱或中等的磁场，就会引起与磁畴结构有关的磁化过程的变化，并随之产生温度的变化。磁热效应为绝热过程，对于可逆过程可用热力学方法进行分析。磁性物质由自旋体系、晶格体系及传导电子体系组成。它们不但有各自固有的热运动特性，各体系间还存在着种种相互作用，进行着热交换。衡量材料磁卡效应的参数为等温熵变 ΔS_M 和绝热温度变化 ΔT_{ad} 。达到热平衡状态时，各体系的温度都相等，等于磁性物质的温度 T ，磁性物质的熵 S 可以表示为温度 T ，外磁场 H ，压强 P 的函数 $S(T, H, P)$ ，它的全微分可以表示为：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,H} dP \quad (1.1)$$

假定所有过程的压强都是不变的，所以最后一项可以不考虑。在这种情况下，如果该过程是等温变化，则该过程中的熵变：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} dH \quad (1.2)$$