

Landau 理论研究 TiNi 顺磁合金热/强磁场 耦合下的马氏体相变 *

郑斌 周伟 王轶农 齐民
(大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024)

摘要 利用改进后的 Landau 理论模型研究了顺磁 TiNi 合金在热/强磁场耦合作用下的马氏体相变行为. 利用第一原理计算了 TiNi 合金在不同相变剪切应变 (序参量) 下的 Fermi 面态密度, 得到相变过程中磁化率和磁自由能的变化, 把磁场效应引入到 Landau 模型中. 结果表明, 稳恒强磁场可使顺磁材料的相变温度 (M_s 和 T_0) 出现突变性的升高, 这主要是因为相变驱动力随磁场增强而呈二次曲线上规规律. 另外, 因强磁场下马氏体变体之间的自由能差急剧增大, 导致磁场对变体的促进和抑制作用变得明显, 出现取向生长现象. 在 5 T 稳恒强磁场下的 TiNi 合金相变实验中, 利用 TEM 观察到了一些变体以相互垂直的二变体形式出现 (即取向生长), 证实了模型的结果.

关键词 马氏体相变, Landau 理论, 强磁场, 磁化率, 取向生长, TiNi 合金

中图分类号 TG139.6

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)01-0037-06

MARTENSITE TRANSFORMATION IN TiNi ALLOY UNDER COUPLING TEMPERATURE AND HIGH MAGNETIC FIELD USING LANDAU THEORY MODEL

ZHENG Bin, ZHOU Wei, WANG Yinong, QI Min

School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Correspondent: WANG Yinong, professor, Tel: (0411)84708441, E-mail: wynmm@dlut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50531020 and 50471067)

Manuscript received 2008-03-10, in revised form 2008-09-03

ABSTRACT The martensitic transformation behavior under coupling temperature and high magnetic field in TiNi paramagnetic shape memory alloy was studied by using the modified Landau model. In order to introduce the effect of high magnetic field, the Fermi surface total density of state (DOS) of TiNi alloy under different phase-transformed shear strain (order parameter) was calculated by using the first-principles calculations, then the relationship between magnetic susceptibility and shear strain was carried out. The calculation results from the modified Landau model involving the effect of magnetic free energy indicated that the martensitic transformation temperatures (M_s and T_0) suddenly increase. It can be mainly contributed to the parabola increasing of martensitic transformation driving force under coupling temperature and high magnetic field. Also, it is found that the oriented growth of martensitic variants occurs under coupling temperature and high magnetic field due to the increased difference of free energy between variants, which is consistent with the TEM observation that some vertical two-variants are present in TiNi alloy under 5 T magnetic field.

KEY WORDS martensite transformation, Landau theory, high magnetic field, magnetic susceptibility, oriented growth, TiNi alloy

马氏体相变作为固态相变研究中的重点, 已被人们广

泛认识. 而基于该理论的形状记忆合金 (主要包括 TiNi 基、铜基和铁基等) 正被大量地应用于生物医学、能源以及航天等领域 [1,2]. 但传统的研究和应用多限于热致马氏体相变 (形状记忆效应) 和应力诱发马氏体相变 (超弹性效应), 或者是热/力耦合. 根据电磁学理论可知, 外加磁场也可通过改变电子结构来影响马氏体相变, 如铁磁形

* 国家自然科学基金项目 50531020 和 50471067 资助

收到初稿日期: 2008-03-10, 收到修改稿日期: 2008-09-03

作者简介: 郑斌, 男, 1981 年生, 博士生

状记忆合金 (FSMA). 特别是在强磁场 (>5 T) 下, 材料相变可能呈现特异物理与化学现象. 例如具有磁各向异性的 R -Ba-Cu-O 系超导材料在强磁场中烧结, 可产生大量具有择优取向的颗粒组织, 并且沿磁场方向有晶粒长大现象 [3]; $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导材料在强磁场下缓冷凝固, 可获得大体积结构化材料 [4]; 梯度强磁场可控制顺磁性流体的定向流动, 亦可使抗磁性材料产生定向悬浮 [5] 等. 因此, 强磁场下的马氏体相变研究将成为热点课题.

目前, 对于这类研究的报道多集中在母相为铁磁性的铁基合金 [6-8] 以及 Ni-Mn-Ga 系磁性形状记忆合金 [9,10]. 而关于顺磁性合金 (如 TiNi) 的热/磁场耦合马氏体相变的报道较少 [11]. 这一方面是因为铁基合金和 Ni-Mn-Ga 系合金在普通磁场下就能观察到磁场对相变的影响, 而顺磁性合金仅在强磁场下才能观察到; 另一方面, 虽然强磁场发生装置比较成熟, 但缺乏配套的原位检测系统, 更多的检测是在退磁后进行, 其可信度值得商榷.

Landau 理论首先在二级相变中取得成功, 经修正后也可用于一级相变, 特别是经 Falk [12] 修正后得到了专门针对形状记忆合金热弹性马氏体相变的模型. 本文在 Falk 修正模型的基础上对其加以改进, 以使之能够研究热/磁耦合作用下的马氏体相变; 利用改进后的模型计算马氏体变体的取向生长, 并用实验进行了验证.

1 模型

1.1 理论依据

Falk [12] 指出, 许多形状记忆合金 (包括 TiNi, NiAl, CuZn, CuAlNi, AgCd 和 AuCd 等) 发生马氏体相变都是通过母相 {110} 面上沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的剪切变形完成的. 因此, Landau 理论里的序参量可取为该剪切变形, 可表示如下:

$$F(E, T) = \alpha_0 E^6 - \beta_0 E^4 + (\delta_0 T - \gamma_0) E^2 \quad (1)$$

式中, F 为系统自由能; E 为剪切应变; T 为温度; 而 α_0 , β_0 , δ_0 和 γ_0 均为由材料本身决定的正的常数.

关于磁场对式 (1) 中系统自由能的影响, 一般认为应包括 Zeeman 效应 [6]、高场磁化率效应和磁致伸缩引起的体积效应 [7]. 因此, 磁场下自由能改变如下:

$$\Delta F = \Delta m_T \cdot H - (1/2) \cdot \chi_h(T) \cdot H^2 + \varepsilon_0 (\partial \omega / \partial H) \cdot H \cdot B_0 \quad (2)$$

式中, Δm_T 为母相与马氏体相的磁矩差; H 为外加磁场强度; χ_h 为高场磁化率, 它只针对铁磁性的相 (如 Fe-Ni 合金的母相); ε_0 为体积膨胀系数; $(\partial \omega / \partial H) \cdot H$ 为体积膨胀量; B_0 为体模量.

通过与实验结果 [6,7] 的对比可知, 式 (2) 较准确, 但其局限性也很明显: 它要求母相为铁磁性而马氏体相为顺

磁性. 而对于两相都是顺磁性的情况, 更合适的表达式如下 [8]:

$$\Delta F = -(1/2) \cdot \Delta \chi \cdot H^2 \quad (3)$$

式中, $\Delta \chi$ 为两相磁化率之差.

为了把式 (3) 引入式 (1), 需要考虑磁化率 χ 与温度 T 和剪切应变 E 的关系. 根据 Curie-Weiss 定律, χ 与 T 成反比; 而顺磁材料 χ 随 T 的改变很小, 故在本研究中可忽略. 以下使用量子力学对 χ 与 E 的关系予以分析.

1.2 第一原理计算

根据磁学理论, 电子轨道磁矩是抗磁性的来源, 而顺磁性主要由电子自旋磁矩贡献. 未加磁场时, 电子自旋方向相反的几率相等; 一旦磁场出现, 自旋磁矩在磁场中的取向能迫使 Fermi 面上部分电子的自旋磁矩改变方向. 改变方向的电子数

$$N' = (1/2) \cdot N(E_F^0) \cdot \mu_B \cdot B \quad (4)$$

式中, $N(E_F^0)$ 为 Fermi 面上的态密度, μ_B 为 Bohr 磁子, B 为磁感应强度.

因每个电子的自旋磁矩改变为 $2\mu_B$, 因此改变的总磁矩

$$M = N(E_F^0) \cdot \mu_0 \cdot \mu_B^2 \cdot H \quad (5)$$

式中, μ_0 为真空磁导率. 单位体积改变的磁矩即为磁化强度, 故磁化率

$$\chi = N(E_F^0) \cdot \mu_0 \cdot \mu_B^2 \quad (6)$$

从式 (6) 可见, 磁化率与 Fermi 面上的态密度成正比关系, 而 Fermi 面的态密度与剪切应变相关. 采用 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 软件计算 B2 结构的 TiNi 合金母相在不同剪切应变时的态密度, B2 的体心位置为 Ni 原子, 点阵常数为 0.3014 nm [13], 剪切变形在 {110} 面上沿 $\langle 110 \rangle$ 方向进行. 计算中使用超软赝势 (ultrasoft pseudopotential), 并用广泛梯度近似 (general gradient approximation, GGA) 来处理交换相关能部分, 交换相关势的公式采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [14] 给出的形式. 平面波基矢截断能为 310 eV, 波矢大小 k 点设置为 $8 \times 6 \times 6$, 可确保计算的态密度值精确到 1%. 计算结果如图 1 所示. 从图可见, Fermi 面处的态密度随着切应变的增大呈非线性变化, 可拟合成关于切应变的 6 次式. 其中 6 次、5 次和 4 次项的系数比其它项大 2 个数量级以上, 故可忽略其它项, 则 Fermi 面处的态密度

$$N(E_F^0) = -A \cdot E^6 + B \cdot E^5 - C \cdot E^4 \quad (7)$$

式中, A , B 和 C 均为拟合的正系数, 均与材料相关.

将式 (7) 带入式 (6) 得到磁化率, 再综合式 (1) 和式 (3), 得到改进后的模型公式如下:

$$F(E, T, H) = \alpha E^6 - \eta_H H^2 E^5 - \beta E^4 + (\delta_0 T - \gamma_0) E^2 \quad (8)$$

式中, $\alpha = \alpha_0 + \alpha_H \cdot H^2$, 其中 $\alpha_H = (1/2) \cdot A \cdot \mu_B^2 \cdot \mu_0 \cdot N_A$, N_A 为 Avogadro 常数; $\beta = \beta_0 + \beta_H \cdot H^2$, 其中 $\beta_H = (1/2) \cdot C \cdot \mu_B^2 \cdot \mu_0 \cdot N_A$; $\eta_H = (1/2) \cdot B \cdot \mu_B^2 \cdot \mu_0 \cdot N_A$. 经过下述处理, 可以得到自由能、剪应变、温度及场强的约化形式:

$$\begin{cases} f_{re} = \frac{\alpha^2}{\beta^3} F & e_{re} = (\frac{\alpha}{\beta})^{1/2} E \\ t_{re} = \frac{\alpha \delta_0}{\beta^2} T - \frac{\alpha \gamma_0}{\beta^2} - \frac{1}{4} & h_{re} = \frac{\eta_H^{1/2}}{\alpha^{1/4} \beta^{1/4}} H \end{cases} \quad (9)$$

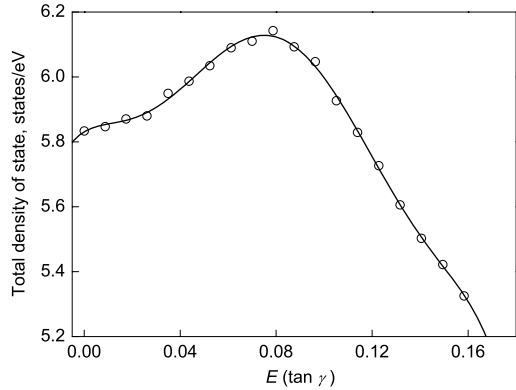


图 1 TiNi 合金 Fermi 面上的总态密度与剪切应变的关系
Fig.1 Relationship between total density of states and shear strain (E) on the Fermi surface of TiNi alloy

则式 (8) 可改写如下:

$$f_{re}(e_{re}, t_{re}, h_{re}) = e_{re}^6 - h_{re}^2 e_{re}^5 - e_{re}^4 + (t_{re} + 1/4) e_{re}^2 \quad (10)$$

2 计算结果与分析

2.1 马氏体相变温度

图 2 分别示出在不同约化磁场强度下的 Landau 自由能曲线。从图可见, 无磁场 ($h_{re}=0.00$) 下, 系统在 $t_{re}=3/4$ 时只有一个自由能最小值点 (即 $e_{re}=0$ 的母相), 这时母相可稳定存在; 温度降至 $t_{re}=1/12$ 时, 两个自由能极小值点在左右两边对称出现, 对应于两个马氏体变体, 说明在该温度下马氏体相可亚稳出现; 直到 $t_{re}=0$, 两个马氏体变体的自由能降低到 0, 这时两相自由能相等 (对应温度为 T_0), 马氏体相变开始 (对应温度为 M_s); 继续降温, 马氏体相的自由能越来越小, 而母相的自由能相对变大, 即母相失稳; 当 $t_{re}=-1/4$ 时, $e_{re}=0$ 这个极小值点消失, 只剩下两个左右对称的最小值点, 即马氏体相变结束 (对应温度为 M_f)。值得注意的是, 该模型未能描述相变热滞, 其指示的 M_s 与 T_0 相等, 这是因为模型中进行切变的晶体两侧为自由表面, 没有考虑为协调马氏体形状改变而导致基体中形成的应变能。

当外加磁场 ($h_{re}=0.25, 1.00, 1.25$) 时, 在 $t_{re}=3/20$

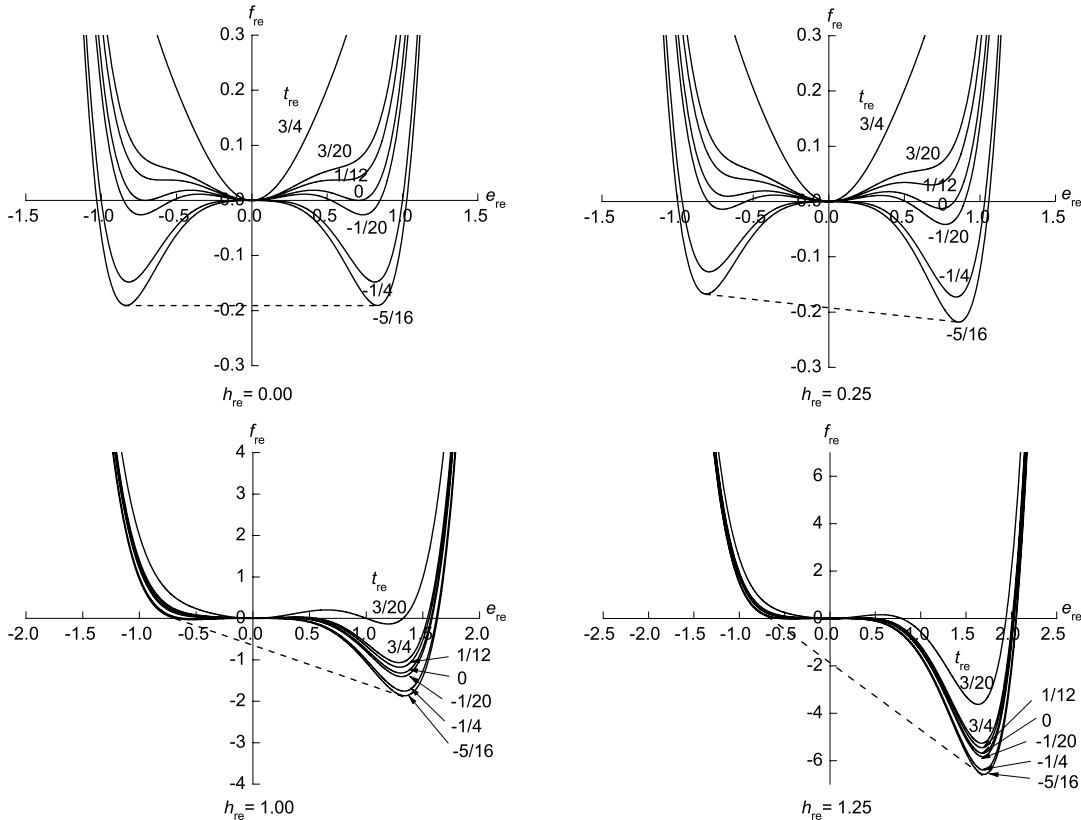


图 2 不同磁场强度下 TiNi 合金的约化自由能曲线

Fig.2 Reduced free energy (f_{re}) curves of TiNi alloys under different reduced temperatures (t_{re}), shear strains (e_{re}) and magnetic fields (h_{re})

即可出现亚稳马氏体变体, 且磁场越强则马氏体出现的温度越高. 如在 $t_{re}=3/4$ 时, 一般磁场强度 ($h_{re}=0.25$) 下, 都是母相单独存在; 而在强磁场 ($h_{re}=1.25$) 下, 系统主要为马氏体相. 这说明强磁场下体系的相变特征有一个突变. 分析马氏体相变温度随磁场强度的变化 (包括马氏体亚稳出现温度 M'_s , 相变开始温度 M_s , 两相平衡温度 T_0 以及相变结束温度 M_f), 如图 3 所示. 从图可见, 随磁场强度增大, M_s 和 T_0 非线性升高, 而 M_f 保持不变. 具体

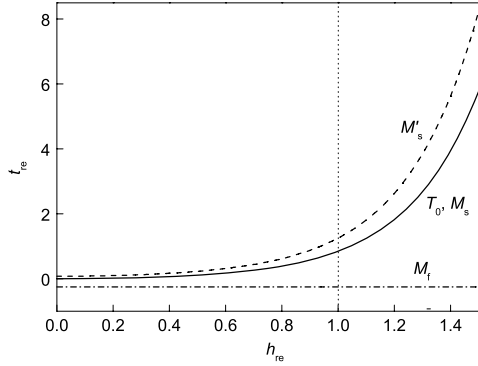


图 3 磁场强度对相变温度的影响规律

Fig.3 Martensite transformation temperature (t_{re}) vs reduced magnetic field (h_{re}) (M'_s —starting temperature of metastable martensite, M_s —starting temperature of martensitic transformation, T_0 —equilibrium temperature of austenite and martensite, M_f —finishing temperature of martensitic transformation)

来说, 该上升过程可以分为两部分: 当 $h_{re} < 1.00$ 时, M_s 和 T_0 缓慢升高; 当 $h_{re} > 1.00$ 时, M_s 和 T_0 急速升高. 因此, 可以把 $h_{re}=1.00$ 定义为针对顺磁材料强磁场门槛的约化值, 在该磁场下相变温度将急剧升高.

为了解释强磁场下相变开始温度的突变, 考虑磁场引起的两相自由能差, 根据式 (3) 和式 (6) 可以得到磁场提供的相变驱动力 (即两相自由能差) 如下:

$$\begin{cases} |\Delta F| = (1/2) \cdot |\Delta N(E_F^0)| \cdot \mu_0 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 \\ |\Delta F|' = |\Delta N(E_F^0)| \cdot \mu_0 \cdot \mu_B^2 \cdot H \end{cases} \quad (11)$$

从式 (11) 可以看到, 相变驱动力 $|\Delta F|$ 是磁场强度的二次增函数, 并且随磁场增强则相变驱动力的变化率 $|\Delta F|'$ 也线性增大. 因此, 在强磁场下相变驱动力的增大变快, 但并无明显的突变点. 这是因为本模型使用的是自由界面, 所以数据是连续变化的.

2.2 马氏体变体取向生长

图 2 的另外一个特征是: 由于外磁场对相变的影响, 马氏体两个变体的自由能曲线不再对称; 而且磁场越强, 不对称性表现得越明显. 结果将使两个变体的自由能不相同, 在相变过程中难以共存, 自由能较低的变体能稳定存在, 而自由能较高的变体处于亚稳状态.

图 4 示出不同约化磁场强度下两个马氏体变体 $M+$ 和 $M-$ 的生长情况. 从图可见, 无磁场 ($h_{re}=0.00$) 下, 马

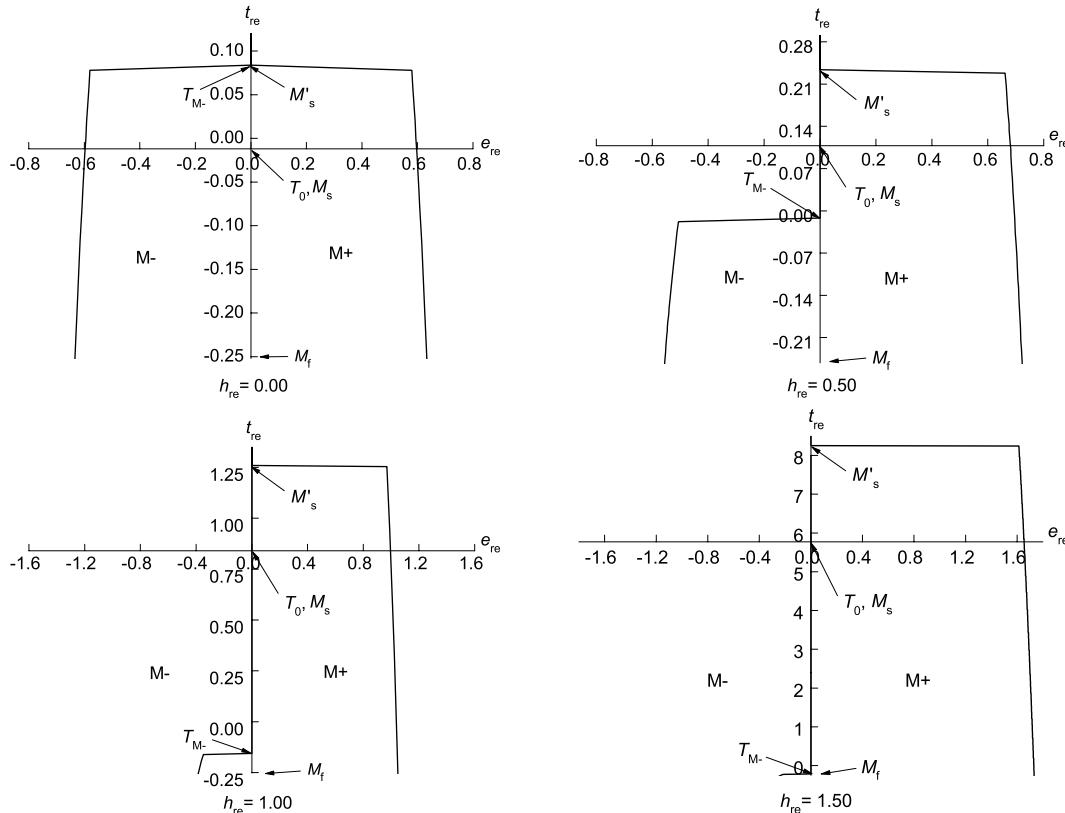


图 4 马氏体变体 $M+$ 和 $M-$ 在不同约化磁场强度下的生长过程

Fig.4 Orientated growths of martensitic variants $M+$ and $M-$ under different magnetic fields (h_{re}) (T_{M-} —starting temperature of variants $M-$)

氏体两个变体同时在 M'_s 温度出现, 对应于剪切应变变量 e_{re} 从 0 突然跳跃为左右两个对称值, 而且在相变过程中始终保持对称, 因此变体的地位是等同的, 对应于三维情况 (即多种变体会同时出现和生长, 并通过自协作的方式共存, 这种现象被称为自协作 (self-accommodation) 马氏体变体生长行为^[15]). 而外加磁场 ($h_{re}=0.25, 1.00, 1.25$) 后, 两个变体不再同时生长, 在强磁场 ($h_{re}=1.25$) 下尤其明显. 具体来说, 磁场既可促进变体 M^+ 生长, 表现为随磁场强度增大, M^+ 开始出现的温度升高和 M^+ 所对应的应变变量增大; 亦可抑制 M^- 的出现, M^- 出现 (T_{M^-}) 得越来越晚, 应变变量也越来越小, 特别是在强磁场 ($h_{re}=1.50$) 下, T_{M^-} 几乎在相变结束时才出现, 并且对应的应变变量远小于 M^+ 变体. 这一现象主要缘自马氏体变体间热力学上的不对称性. 由此可见, 热/强磁场耦合下发生马氏体相变时, 变体间不再是以自协作方式同时生长, 而是表现为部分变体的优先生长, 亦即取向生长.

3 实验结果

针对上述的马氏体变体取向生长行为, 利用 TEM 观察了等原子比 TiNi 形状记忆合金在 5 T 强磁场下相变生成的马氏体形貌. 实验材料选用长为 50 mm、宽为 5 mm 和厚为 1 mm 的等原子比 TiNi 合金热轧板材. 样品首先在 850 °C 真空固溶 1 h, 水淬. 对固溶后的样品进行的 DSC 测试结果显示, 该材料的马氏体相变点为: $M_s=$

45 °C 和 $M_f=32$ °C, 即室温为全马氏体态组织. 将固溶后的样品沿长度方向悬挂在管式电炉中 (电炉置于 JM-TS—10 T 100 型磁场发生器中心). 将样品加热至 180 °C 时施加 5 T 强磁场, 随后缓慢冷却至室温使其发生马氏体相变. 再将经外加磁场和无磁场热处理后的样品经机械研磨和电解双喷后制成电镜薄膜样品, 在 Tecnai-G²20 型 TEM 下观察其马氏体形态.

近等原子比 Ti-Ni 合金母相为 B2 有序结构 (CsCl 型超点阵), 点阵常数 $a=0.3014$ nm. 较为普遍接受的近等原子比 Ti-Ni 合金马氏体为畸变 B19 结构 (单斜 B19' 马氏体), 属于 $P2_1/m$ 空间群, 其点阵常数 $a=0.2898$ nm, $b=0.4108$ nm, $c=0.4646$ nm; $\beta=97.78^\circ$ ^[16]. TiNi 合金马氏体相变晶体学研究^[15,17] 表明, 为使相变时体积变化最小以降低应变能, 通常相变时 3 个马氏体变体的相应惯习面常围绕母相的 $\{100\}_{B2}$ 极点周围, 形成三角形自协作形态. 图 5a 示出 TiNi 合金在单纯温度场作用下生成马氏体的 TEM 形貌, 可见马氏体变体多以三角形的自协作方式存在; 其选区电子衍射 (SAD) 花样 (图 5b) 显示, 马氏体变体的亚结构为 $\langle 011 \rangle_{II}$ 型孪晶; 图 5c 示出 TiNi 合金在热/磁耦合条件下所形成的马氏体 TEM 形貌, 可见在此条件下一些马氏体变体不再以三角形自协作的形式存在, 而呈现出较为明显的相互垂直分布的两变体形式, 表明 TiNi 合金在热/强磁场耦合作用下, 马氏体变

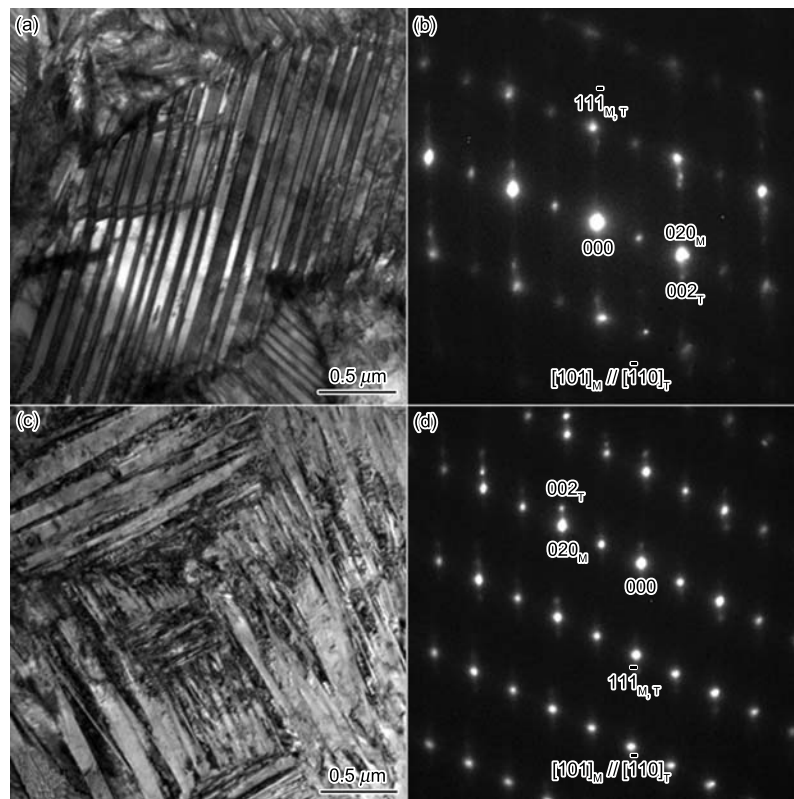


图 5 Ti-50.6%Ni 合金在无磁场及外加磁场下相变的马氏体形貌及选区电子衍射

Fig. 5 TEM martensitic morphologies and SAD patterns in Ti-50.6%Ni (atomic fraction) alloy without (a, b) and with 5 T magnetic field (c, d)

体的生长方式发生了一定程度的取向生长,证实了上述理论计算的结果;其 SAD 花样(图 5d)显示,热/磁耦合条件下所形成马氏体变体的亚结构仍为 $\langle 011 \rangle$ II 型孪晶,表明热/磁耦合相变不会改变马氏体孪晶亚结构的类型.

4 结论

利用第一原理计算结果拟合了 TiNi 合金在不同相变剪切应变下的 Fermi 面态密度,根据顺磁材料磁化率与 Fermi 面态密度的正比关系,得到磁自由能的表达式,把磁场效应引入到 Landau 理论模型中. 结果表明:

(1) 当约化磁场强度 $h_{re} > 1.00$ 时,相变开始温度 M_s 和相平衡温度 T_0 出现突变性的提高,可归因于磁场对系统自由能的改变呈二次曲线上升规律. 另外,在强磁场作用下,由于马氏体变体间的自由能差明显增大,使得自由能较小的变体优先出现,表现为变体取向生长.

(2) 利用 TEM 观察了 TiNi 合金在 5 T 强磁场下相变生成的马氏体变体形貌. 显示马氏体变体不再以自协作的三变体方式存在,而转变成较为明显的呈相互垂直分布的两变体形式,证实了马氏体变体在强磁场下的取向生长特征.

参考文献

- [1] Humbeeck J V. *Mater Sci Eng*, 1999; A273-275: 134
- [2] Duerig T, Pelton A, Stöckel D. *Mater Sci Eng*, 1999; A273-275: 149
- [3] Less M R, Bourgault D, Braithwaite D. *Physica*, 1999; 191C: 414
- [4] Beaunon E, Touriner R. *Nature*, 1991; 349: 470
- [5] Farrell D E, Chandrasekhar B S, DeGuire M R, Fang M M, Kogan V G, Clem J R, Finnemore D K. *Phys Rev*, 1987; 36B: 4025
- [6] Satyanarayan K R, Elias W, Miodownik A P. *Acta Metall*, 1968; 16: 877
- [7] Kakeshita T, Shimizu K, Funada S, Date M. *Acta Metall*, 1985; 33: 1381
- [8] Joo H D, Kim S U, Shin N S, Koo Y M. *Mater Lett*, 2000; 43: 225
- [9] Tickle R, James R D, Wuttig M, Kokorin V V, Shield T. *IEEE Trans Magn*, 1999; 35: 4301
- [10] Guo S H, Zhang Y H, Li J L, Qi Y, Wang X L. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 972
(郭世海, 张羊换, 李健靓, 祁 焱, 王新林. 金属学报, 2004; 40: 972)
- [11] Liu X P, Wang Y N, Qi M, Yang D Z. *Chin J Nonferrous Met*, 2006; 16: 2005
(刘晓鹏, 王轶农, 齐 民, 杨大智. 中国有色金属学报, 2006; 16: 2005)
- [12] Falk F. *Acta Metall*, 1980; 28: 1773
- [13] Wang F E, Buehler W J, Pickart S J. *J Appl Phys*, 1965; 36: 3232
- [14] Perdew J P, Wang Y. *Phys Rev*, 1992; 45B: 13244
- [15] Otsuka K, Ren X. *Prog Mater Sci*, 2005; 50: 511
- [16] Kudoh Y, Tokonami M, Miyazaki S, Otsuka K. *Acta Metall*, 1985; 33: 2049
- [17] Madangopal K. *Acta Mater*, 1997; 45: 5347