铁磁应变玻璃及其物理特性

王宇^{1*}, 任帅^{2,3}, 杨森¹, 任晓兵^{2,4}

1. 西安交通大学物理学院, 西安 710049;

2. 西安交通大学前沿科学技术研究院, 西安 710054;

3. 中国科学院物理研究所, 北京 100190;

4. 日本国立物质材料研究机构, 筑波 305-0047, 日本

*联系人, E-mail: yuwang@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2020-09-01; 接受日期: 2020-12-16; 网络出版日期: 2021-05-17

国家自然科学基金(编号: 51471127, 51431007)资助项目

摘要 铁磁应变玻璃是近年来在掺杂缺陷的Ni-Mn-Ga, Fe-Pd和Fe-Ni-Cr等铁磁马氏体合金体系中发现的新玻璃现象, 其本质是短程晶格应变有序和长程磁有序共存的冻结态. 铁磁应变玻璃的基本结构单元是磁性纳米马氏体畴, 具有转动能垒小的特点; 它们在母相基体中缓慢生长、跨越很宽温区, 且母相基体和纳米畴的模量随温度呈现相反的变化趋势, 这些特性可导致低场驱动大磁致伸缩效应和Elinvar效应, 在微型驱动传感器和精密机械中有重要应用价值. 本文主要介绍了铁磁应变玻璃的宏观物理性质、微观结构特征以及功能特性; 通过Ni-X-Mn-Ga ($X=\text{Co}, \text{Fe}$)体系的相图, 阐明了铁磁应变玻璃的形成过程, 以及它与马氏体相、预马氏体相的关系. 此外, 本文还介绍了在铁磁马氏体/铁磁应变玻璃相界区出现的奇异相变行为——铁磁应变玻璃的自发马氏体相变. 基于铁磁应变玻璃的材料设计, 有望为磁性材料的性能突破和功能开发带来新机遇.

关键词 马氏体相变, 铁磁形状记忆合金, 磁致伸缩效应, 铁磁应变玻璃, Elinvar效应

PACS: 81.30.Kf, 75.80.+q, 64.70.P-, 75.50.Cc

1 应变玻璃简介

马氏体/铁弹相变是母相晶格发生长程切变并转变为马氏体的非扩散型结构相变^[1]. 马氏体中的每个晶格相对于母相晶格均产生了相同的晶格应变, 且在空间中具有平移对称性. 因此, 马氏体/铁弹体可以看作是长程有序的晶格应变状态. 马氏体相变可形成许多微米尺度、不同晶体学取向的马氏体畴^[1,2]. 长期以

来, 研究人员围绕马氏体相变和马氏体畴开展了大量系统深入的理论与实验工作, 由此探索得到了形状记忆效应^[1,2]、超弹性^[1,2]、阻尼效应^[3]和大磁驱应变^[4]等诸多功能特性.

近年来, 在铁弹材料体系中发现了一类以纳米马氏体畴为主要特征的新玻璃现象——应变玻璃^[5–16]. 获得应变玻璃的一般方法是在普通马氏体相变材料中掺入足够的缺陷. 这些高浓度缺陷可产生巨大的相变

引用格式: 王宇, 任帅, 杨森, 等. 铁磁应变玻璃及其物理特性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067509

Wang Y, Ren S, Yang S, et al. Ferromagnetic strain glass and its physical properties (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067509, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0345

阻力, 使得体系的马氏体相变驱动力不足以克服相变阻力, 进而导致母相无法完成长程晶格切变(晶格应变的长程有序化), 因此马氏体相变被完全抑制^[17,18]. 取而代之的是, 局域晶格切变的发生, 由此导致了纳米马氏体畴(短程有序的晶格应变微区)的形成. 纳米马氏体畴是随机分布在母相基体之中的, 产生的晶格应变显现出短程有序、长程无序的特征, 且处于冻结状态, 故被称为应变玻璃. 应变玻璃材料往往与普通马氏体相变材料的基本组元相同, 但应变玻璃态与马氏体相具有本质区别, 是一种全新的物态.

应变玻璃的纳米马氏体畴具有如下特点: (1) 温度效应: 纳米马氏体畴的尺寸可随着升降温逐渐缓慢地缩小和长大^[7,19]; (2) 外场效应: 纳米马氏体畴在母相基体中可被应力和磁场等外场择优再取向^[9,13,14]; (3) 场致相变: 外场(应力、磁场)可以诱发纳米马氏体畴转变为宏观马氏体畴^[5,6,20,21]. 利用应变玻璃纳米马氏体畴的这些特性可以实现新功能和高性能. 例如, 在口香糖钛合金(Gum-Metal)应变玻璃中, 实现了热膨胀系数的调控和Invar效应^[22]; 在Ti-Ni、Ti-Ni-Fe基应变玻璃合金中, 实现了不基于自发马氏体相变而是由应变玻璃的应力诱发马氏体相变产生的新形状记忆效应^[5,6]. 在此现象中, 低温无序分布的纳米马氏体畴被诱发生成择优取向的宏观马氏体畴, 并由此产生塑性变形, 随着温度升高取向的宏观畴又转变成无序的纳米畴, 导致变形回复; 在Fe-Pd铁磁应变玻璃合金中, 实现了低场驱动大磁致伸缩效应^[13]; 以及在Ti-Nb基应变玻璃合金中, 实现了宽温域超弹性^[8-11]、低模量超弹性^[23-25]等高性能的突破.

以上研究进展表明, 基于应变玻璃转变的材料设计将为智能材料(包括形状记忆合金、磁致伸缩材料等)的性能突破和功能开发带来新机遇, 并有望发展成智能材料新体系, 可称为“应变玻璃智能材料”. 在本文中, 我们聚焦于一种特殊的应变玻璃现象——铁磁应变玻璃^[13,26,27], 详细介绍了该现象的研究现状以及相关物理特性.

2 铁磁应变玻璃

2.1 铁磁应变玻璃转变的特征

铁磁应变玻璃现象是在掺Co的Ni-Mn-Ga铁磁形状记忆合金体系中被首次报道的. 研究发现, 当

$\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 合金中Co含量高于某一临界值 x_c 时, 就能出现铁磁应变玻璃, 其本质是短程晶格应变有序和长程磁有序共存的冻结态^[26].

图1以 $\text{Ni}_{43}\text{Co}_{12}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 合金为例, 展示了铁磁应变玻璃的典型宏观性能特征. 如图1(a1)–(a3)的XRD衍射图谱所示, 从313 K降温到170 K的过程中, 该合金没有显示出任何宏观晶体对称性的变化, 表明它在此温区内没有发生结构相变. 但是, 其动力学学性能(图1(b))在该温度范围内显示出宽阔的、随频率弥散的存储模量谷和内耗峰, 且存储模量谷的温度($T_g(\omega)$)与频率(ω)的依赖关系符合玻璃化转变所特有的Vogel-Fulcher关系式(如图1(b)中插图所示): $\omega = \omega_0 \exp[-E_a/k_B(T_g(\omega) - T_0)]$, 其中 T_0 , E_a , ω_0 和 k_B 分别表示理想冻结温

图1 (网络版彩图) $\text{Ni}_{43}\text{Co}_{12}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 铁磁应变玻璃合金的宏观性能特征. (a1)–(a3) 该合金在170, 250和313 K下的XRD曲线; (b) 该合金的动态力学性能; 插图存储模量与内耗随温度变化曲线; (c) 该合金在0.2 T磁场下的磁化强度-温度曲线^[26]

Figure 1 (Color online) Physical properties of the $\text{Ni}_{43}\text{Co}_{12}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ ferromagnetic strain glass alloy. (a1)–(a3) The XRD profiles of the alloy measured at 170, 250 and 313 K, respectively; (b) dynamic mechanical properties of the alloy, inset is the temperature dependence of storage modulus and internal friction; (c) temperature dependence of magnetization for the alloy measured under the magnetic field of 0.2 T [26].

度、激活能、频率因子和玻尔兹曼常数^[5,12,28]. 这些结果证明, $\text{Ni}_{43}\text{Co}_{12}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 合金发生了应变玻璃转变. 利用Vogel-Fulcher公式拟合 $\omega \sim T_g(\omega)$ 依赖关系, 可获得其理想冻结温度 T_0 为249.7 K. 在理论上, 当 $T_g = T_0$ 时, 纳米马氏体畴响应静态($\omega=0$)外力的弛豫时间趋近于 ∞ , 处于理想冻结状态; 与之对应的实际情况是, 在静态外力下纳米畴在 T_0 温度处才开始冻结, 因此它们在 T_0 温度以下仍然能响应外力而再取向, 只不过响应过程开始变缓慢. 此外, 纳米马氏体畴在应变玻璃转变过程中发生转动需要克服能垒, 从而产生能量损耗, 这导致了内耗峰的出现. 图1(c)中的磁化强度-温度曲线显示该合金的铁磁相变居里温度 T_C 为506 K, 远高于 T_0 . 由此表明其应变玻璃态是铁磁性, 即铁磁应变玻璃.

在微观组织方面, 具有铁磁性的纳米马氏体畴是铁磁应变玻璃的微观特征. $\text{Ni}_{43}\text{Co}_{12}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 铁磁应变玻璃合金呈现出纳米马氏体畴结构(图2), 纳米畴尺寸处于10–40 nm区间. 如图2中的电子衍射图谱所示, 母相基体的主衍射斑点附近存在一些由纳米马氏体畴引起的微弱卫星斑点, 这表明纳米畴中的晶体对称性是低于母相基体的, 形成了局域的晶格应变有序.

2.2 铁磁应变玻璃相图

图3为 $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 体系的铁磁应变玻璃相

图2 (网络版彩图) $\text{Ni}_{43}\text{Co}_{12}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 铁磁应变玻璃合金的明场图像. 插图为母相结构的 $[100]_A$ 晶带轴所对应的电子衍射图谱^[26]

Figure 2 (Color online) Bright field image of the $\text{Ni}_{43}\text{Co}_{12}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ ferromagnetic strain glass alloy. The inset shows the corresponding electron diffraction pattern of $[100]_A$ zone axis of parent phase [26].

图3 (网络版彩图) $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 合金体系的相图^[26]
Figure 3 (Color online) Phase diagram of $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ system [26].

图. 相图以 $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 作为未掺杂的铁磁马氏体合金成分, 以Co原子作为置换缺陷取代Ni原子. 这些掺杂的Co原子对该体系相变行为产生了三方面的影响: (1) 增强了体系的铁磁交换作用, 使居里温度 T_C 升高; (2) 降低了马氏体相变的热力学驱动力, 使得晶格应变的长程有序化受到抑制; (3) 促进了短程有序晶格应变微区和动力学阻挫的形成, 从而导致铁磁应变玻璃的出现. $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 体系在不同的缺陷浓度(Co含量 x)区域表现出非常不同的相变行为. 当缺陷浓度低于临界值 x_c 时($x < 8.7\%$), 马氏体相变驱动力大于缺陷产生的相变阻力, 体系可发生由热力学主导的铁磁马氏体相变. 当缺陷浓度远高于 x_c 时($x > 11.8\%$), 缺陷产生的相变阻力大于马氏体相变驱动力, 体系发生了由动力学主导的铁磁应变玻璃转变. 当缺陷浓度在 x_c 附近时($8.7\% < x < 11.8\%$), 体系处于铁磁马氏体和铁磁应变玻璃的相界区域. 在该区域, 马氏体相变驱动力与缺陷的相变阻力是势均力敌的, 由此导致了非常特殊的相变行为, 即下文将介绍的铁磁应变玻璃的自发马氏体相变^[27].

2.3 铁磁应变玻璃的自发马氏体相变

图4显示了处于铁磁马氏体/铁磁应变玻璃相界区的 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 合金的宏观物理性能, 它证明了铁磁应变玻璃中存在自发马氏体相变. 在高温区($T > T^*$),

图 4 (网络版彩图) $\text{Ni}_{45}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 合金在其铁磁应变玻璃转变和铁磁应变玻璃的自发马氏体相变中的宏观性能特征. (a) 该合金的动态力学性能; (b) 该合金的差示扫描量热 (DSC) 曲线; (c) 该合金的磁化强度-温度曲线 [27]

Figure 4 (Color online) Transforming properties of $\text{Ni}_{45}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ alloy during its ferromagnetic strain glass transition and spontaneous strain glass to Martensite transition. (a) Dynamic mechanical properties; (b) DSC curve; (c) temperature dependence of magnetization of the alloy [27].

该合金的动态力学性能曲线(图4(a))显示出随频率弥散的应变玻璃转变特征, 而热流(图4(b))与磁化强度(图4(c))曲线却没有显示出任何异常, 表明应变玻璃转变过程中合金的平均结构没有发生任何变化. 此外, 如图4(c)中插图所示, 该合金的居里温度 T_C 远高于应变玻璃转变温度 T_g , 说明它的高温区发生了铁磁应变玻璃转变.

在低温区($T < T_g^*$), $\text{Ni}_{45}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 合金的存储模量(图4(a))在温度降至 T_g 以下时, 急剧下降, 预示马氏体相变将要发生. 此外, 热流(图4(b))与磁化强度(图4(c))曲线在 T_g 以下分别展现出明显的潜热峰和磁化强度的突降. 这些实验结果表明, 在 T_g 以下该合金的应变玻璃态可转变成为马氏体, 即发生了应变玻璃到马氏体的自发相变. T_g 为铁磁应变玻璃中自发马氏体

相变的相变点.

图5为 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 合金的原位透射电子显微镜图像, 它显示了在铁磁应变玻璃转变和应变玻璃到马氏体的自发相变过程中微观组织随温度的演化. 在铁磁应变玻璃转变温区($T > T_g$), 该合金呈现出纳米马氏体畴结构, 纳米畴的尺寸随着温度降低略有增大, 但其尺寸一直保持在50 nm以内(图5(a), (b)). 当温度降低至 T_g (~140 K)时, 少数纳米马氏体畴已经长大成为100 nm左右的条状马氏体畴(图5(c)), 这表明铁磁应变玻璃开始发生自发马氏体相变. 当温度进一步降低至远低于 T_g 时, 条状马氏体畴不仅尺寸增加至150–200 nm, 而且畴密度非常高(图5(d)), 说明此时铁磁应变玻璃的自发马氏体相变已经完成. 需要指出的是, 图5(d)所示的介观尺度马氏体畴是铁磁应变玻璃中自发马氏体相变的微观特征, 它们要比普通的微米级马氏体畴小得多.

在铁磁马氏体/铁磁应变玻璃相界区, 热力学与动力学因素对 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 合金相变行为的影响是相当的, 它们之间的相互竞争导致了铁磁应变玻璃的自发马氏体相变[19,27]. 在高温区, 缺陷的相变阻力大于马氏体相变驱动力, 该合金的相变行为是由动力学主导的铁磁应变玻璃转变. 在低温区, 马氏体相变驱

图 5 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 铁磁应变玻璃在不同温度300 K (a), 240 K (b), 140 K (c)和95 K (d)的微观组织图像 [27]

Figure 5 Microscopic pictures of the $\text{Ni}_{45}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ ferromagnetic strain glass at 300 K (a), 240 K (b), 140 K (c) and 95 K (d) [27].

动力变得越来越强, 它对相变行为的影响超过了缺陷的相变阻力, 驱动着铁磁应变玻璃自发地转变成铁磁马氏体.

3 铁磁应变玻璃与预马氏体的区别与联系

众所周知, 在一些Ni-Mn-Ga基铁磁形状记忆合金中会发生预马氏体相变. 该相变出现在马氏体相变温度以上, 它的某些相变特征与铁磁应变玻璃转变的特征颇为相似. 例如, 两者的微观组织都呈现出纳米畴结构^[26,29-31], 两者在相变区间都表现出弹性模量的异常^[26,27,32,33]. 了解铁磁应变玻璃与预马氏体的区别与联系对于全面理解Ni-Mn-Ga基合金的相变行为具有重要意义. 我们通过研究Ni_{55-x}Fe_xMn₂₀Ga₂₅合金体系的相图, 揭示了铁磁应变玻璃与预马氏体的区别与联系.

如图6(a)中Ni_{55-x}Fe_xMn₂₀Ga₂₅体系的相图所示, 铁磁应变玻璃与预马氏体是相图中两个完全不同的相^[29]. 对这两种物态的宏观性能与微观结构进行研究发现, 它们的区别主要体现在以下三个方面: (1) 预马氏体相变是非常微弱的一级相变, 物理性质在预马氏体相变温度附近会发生突变^[29,34,35]. 铁磁应变玻璃转变是具有动力学冻结特征的玻璃化转变, 物理性质在其玻璃化转变温度附近仅发生微弱缓慢的变化^[13,26]. (2) 预马氏体的平均结构是正交的^[36], 其晶格常数相对立方结构的母相仅发生了非常微小的变化. 而铁磁应变玻璃的平均结构是立方的, 与母相结构相同^[26,29]. (3) 预马氏体的衍射图谱在L₂₁的主衍射斑周围有6个卫星斑点^[30,31], 如图7(a)所示. 铁磁应变玻璃的衍射图谱在L₂₁的主衍射斑周围只有4个卫星斑点^[29], 如图7(b)所示.

图6(b)中展示的是掺杂缺陷的Ni-Mn-Ga基合金的示意相图^[29]. 当缺陷浓度很低时, 体系在低温下的最稳定状态为晶格应变很大的马氏体相, 因为这种马氏体往往具有最密排的晶体结构. 我们把它称为主马氏体相(Host Martensite). 随着缺陷浓度的增加, 晶格应变很小的马氏体相在低温下变得更稳定, 因为它能够更好地兼容缺陷产生的应力场. 这种马氏体被称为中间马氏体相(Intermediary Martensite). 当缺陷浓度变得足够大时, 马氏体相被缺陷彻底抑制, 只有纳米马氏体畴能够保留下来, 并最终形成应变玻璃. 纳米马氏体畴的晶格应变非常小, 远远小于主马氏体的晶格应变.

图 6 (网络版彩图) (a) Ni_{55-x}Fe_xMn₂₀Ga₂₅ (4≤x≤14)合金体系的相图; (b) 掺杂缺陷的Ni-Mn-Ga基合金的示意相图^[29]
Figure 6 (Color online) (a) Phase diagram of Ni_{55-x}Fe_xMn₂₀Ga₂₅ (4≤x≤14) alloy system; (b) schematic phase diagram of the Ni-Mn-Ga based alloy with doping defects [29].

将图6(a)中的真实相图和图6(b)中的示意相图进行对比可以发现, 对应于Ni_{55-x}Fe_xMn₂₀Ga₂₅体系, 主马氏体相为非调制四方结构的马氏体, 其晶格应变可达10%左右^[37]; 中间马氏体相为正交相结构的预马氏体, 其晶格应变约为0.1%^[38]; 而应变玻璃态为具有立方结构的铁磁应变玻璃, 其纳米马氏体的晶格应变远小于非调制四方马氏体相的晶格应变. 值得指出的是, 图7中的电子衍射图谱表明, 应变玻璃的局部结构与预马氏体的结构虽有不同, 但又非常相似. 这说明在Ni_{55-x}Fe_xMn₂₀Ga₂₅体系中, 铁磁应变玻璃是由掺杂缺陷的预马氏体而不是非调制四方马氏体演化而来的.

基于以上研究, 铁磁应变玻璃与预马氏体的联系

图 7 (网络版彩图) $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_6\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ 在不同相下的结构特征. (a) 预马氏体; (b) 铁磁应变玻璃^[29]

Figure 7 (Color online) The structural characteristics of $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_6\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ alloy in different phases. (a) Premartensitic; (b) ferromagnetic strain glass [29].

可以总结为两个方面: (1) 预马氏体作为中间过渡相出现在非调制四方马氏体和铁磁应变玻璃之间, 有利于形成局域晶格应变很小的铁磁应变玻璃. (2) 铁磁应变玻璃可由掺杂缺陷的预马氏体演化而来, 其纳米马氏体的结构部分继承了预马氏体的结构特征.

4 铁磁应变玻璃的功能特性

4.1 铁磁应变玻璃的高性能磁致伸缩效应

与非磁性应变玻璃的纳米马氏体畴相比, 铁磁应变玻璃的纳米畴具有磁性, 它不仅能在温度或应力的作用下发生再取向转动, 还能在磁场的作用下发生转动. 最近研究发现, Fe-Pd 铁磁应变玻璃中的纳米马氏体畴可在很小的磁场下发生转动, 并且产生较大的磁应变^[13], 因此有望在低磁场(<2 kOe)驱动的微型器件中获得应用.

图8展示了定向凝固的 $\text{Fe}_{68.7}\text{Pd}_{31.3}$ 铁磁马氏体合金和 $\text{Fe}_{67.7}\text{Pd}_{32.3}$ 铁磁应变玻璃合金的磁致伸缩性能. 对比图8(a1)和(a2)可知, $\text{Fe}_{67.7}\text{Pd}_{32.3}$ 铁磁应变玻璃合金的磁致伸缩性能明显优于 $\text{Fe}_{68.7}\text{Pd}_{31.3}$ 铁磁马氏体合金. 进一步分析这两种合金在不同温度下的磁致伸缩曲线可以发现, 它们的饱和磁致应变与可回复磁致应变在各自

图 8 (网络版彩图) 定向凝固的 $\text{Fe}_{68.7}\text{Pd}_{31.3}$ 铁磁马氏体合金和 $\text{Fe}_{67.7}\text{Pd}_{32.3}$ 铁磁应变玻璃合金的磁致伸缩性能. (a1), (a2) $\text{Fe}_{68.7}\text{Pd}_{31.3}$ 和 $\text{Fe}_{67.7}\text{Pd}_{32.3}$ 合金的磁致伸缩曲线; (b) $\text{Fe}_{68.7}\text{Pd}_{31.3}$ 和 $\text{Fe}_{67.7}\text{Pd}_{32.3}$ 合金的饱和磁致应变与可回复磁致应变随温度的变化关系; (c) $\text{Fe}_{68.7}\text{Pd}_{31.3}$ 和 $\text{Fe}_{67.7}\text{Pd}_{32.3}$ 合金的饱和磁场(H_s)随温度的变化关系^[13]

Figure 8 (Color online) Magnetostrictive properties of directionally solidified $\text{Fe}_{68.7}\text{Pd}_{31.3}$ ferromagnetic martensitic alloy and $\text{Fe}_{67.7}\text{Pd}_{32.3}$ ferromagnetic strain glass alloy. (a1), (a2) Magnetostriction curves; (b) temperature dependence of the saturated and recoverable magnetostrain; (c) temperature dependence of saturation magnetic field (H_s) for $\text{Fe}_{68.7}\text{Pd}_{31.3}$ and $\text{Fe}_{67.7}\text{Pd}_{32.3}$ alloys [13].

的相变温度附近均达到最大值, 且铁磁应变玻璃合金的磁应变峰值(~ 800 ppm)要远大于铁磁马氏体合金(图8(b)). 此外, 铁磁应变玻璃磁致伸缩效应的饱和磁场(H_s)在降温过程中始终保持在1 kOe以下, 远小于铁磁马氏体合金(图8(c)). 这表明 Fe-Pd 铁磁应变玻璃具有低场驱动大磁致伸缩效应.

图9总结了 Fe-Pd 合金和其他主流磁致伸缩材料(Fe-Ga 合金、稀土-铁金属间化合物、铁磁形状记忆合金)的饱和磁场和饱和磁应变的分布情况. 如图中所示, 铁磁马氏体合金虽然可以产生很大的饱和磁应变

图 9 (网络版彩图) Fe-Pd合金和其他主流磁致伸缩材料(Fe-Ga合金、稀土-铁金属间化合物、铁磁形状记忆合金)的饱和磁场(H_s)和饱和磁应变(λ_s)的对比图。图中“DS”代表定向凝固合金,“PS”代表多晶合金^[13]

Figure 9 (Color online) Comparison of the saturation magnetic field (H_s) and saturation magnetostrain between Fe-Pd alloys and other important magnetostrictive materials, including ferromagnetic shape memory alloys (FSMAs), rare-earth-iron alloys and Fe-Ga alloys. “DS” represents directionally solidified alloys, and “PC” stands for polycrystalline alloys [13].

(>1%), 但是其饱和磁场也很高(>4 kOe)^[39]。稀土-铁金属间化合物可以产生较大的饱和磁应变(500–2000 ppm), 其饱和磁场通常要远小于铁磁马氏体合金, 但仍处于比较高的取值区间(2–10 kOe)^[40,41]。Fe-Ga合金可以表现出很低的饱和磁场(0.1–0.2 kOe), 但其磁致伸缩量也很小, 只有几百ppm^[42]。因此, 以上三种磁致伸缩材料都不能满足低场驱动大磁应变的要求。相比之下, 定向凝固的 $\text{Fe}_{67.7}\text{Pd}_{32.3}$ 铁磁应变玻璃合金在0.8 kOe的低饱和磁场下, 就能诱发高达800 ppm的饱和磁应变, 实现了低场驱动大磁应变。铁磁应变玻璃合金的高灵敏磁致伸缩性能在微型器件中有巨大的应用潜力。

铁磁应变玻璃合金之所以具有低场驱动大磁致伸缩效应, 与其纳米马氏体畴密切相关。由于纳米马氏体畴尺寸小, 它的再取向转动过程几乎不受晶界束缚, 在多晶材料中具有转动能垒小的优势^[9,13]。所以, 很低的磁场便可以驱动纳米畴择优再取向, 从而实现了低场诱发大磁应变。与之相比, 铁磁马氏体合金中的马氏体畴尺寸大, 容易受到晶界束缚。因此, 在多晶材料中马氏体畴在磁场下转动需要克服较大能垒, 因而不能实现高性能的磁致伸缩效应。

4.2 铁磁应变玻璃的Elinvar效应

随着温度的改变, 应变玻璃的纳米马氏体畴可在很宽的温度范围内缓慢地发生尺寸变化; 与此同时, 母相基体与纳米畴的模量随温度变化表现出相反的趋势。这些重要特性, 可导致Fe-Ni基铁磁应变玻璃合金产生Elinvar效应^[43,44], 即材料的模量在很宽的温区内保持几乎不变的现象。

图10显示了Fe-Ni-Cr铁磁应变玻璃合金的微观结

图 10 (网络版彩图) Fe-Ni-Cr铁磁应变玻璃的微观结构随温度的演化及其Elinvar效应。(a)–(d) 该合金在503, 363, 293和183 K时的高分辨电子显微镜图像和电子衍射图谱; (e) 该合金的模量-温度曲线和磁化强度-温度曲线。模量-温度曲线表明该合金在360–230 K的温区内有Elinvar效应^[43]

Figure 10 (Color online) The evolution of micro-structure with temperature and the Elinvar effect of Fe-Ni-Cr ferromagnetic strain glass. (a)–(d) are the high-resolution TEM micrographs and corresponding diffraction patterns observed at 503, 363, 293 and 183 K, respectively; (e) storage modulus vs. temperature curve and magnetization vs. temperature curve of the alloy. Storage modulus vs. temperature curve shows an Elinvar effect in the temperature range of 360–230 K [43].

构随温度的演化以及与之密切相关的Elinvar效应^[43]. Fe-Ni-Cr铁磁应变玻璃合金的理想冻结温度 T_0 为259 K. 在温度非常高(503 K)时, 该合金处于单纯的母相状态(图10(a)), 其结构为面心立方(FCC). 如图10(b)所示, 纳米马氏体畴在母相基体中出现的温度远高于 T_0 , 其晶体学原胞为面心四方(FCT), 对应的布拉菲格子为体心四方(BCT). 在363 K($>T_0$)降温至183 K($<<T_0$)的过程中, 纳米畴尺寸从5 nm逐渐增长为10 nm左右(图10(b)-(d)). 母相基体的模量在降温过程中是逐渐软化的, 而纳米畴的模量在降温中是逐渐硬化的. 这两者相互补偿导致该合金的模量在360–230 K的温度区间内几乎不发生变化, 表现出Elinvar效应^[43](图10(e)). 值得指出的是, FCC母相是密排结构, 而BCT纳米马氏体是非密排结构, 通常情况下密排结构在降温过程中不会转变成非密排结构. 然而, Fe-Ni-Cr合金的BCT纳米马氏体是铁磁性的, 磁交换作用使其在低温下的总自由能比FCC母相还要低^[45]. 因此, 在降温过程的铁磁应变玻璃转变中, 局域密排的母相基体可转变成非密排的纳米马氏体畴.

5 结论

铁磁应变玻璃是短程晶格应变有序和长程磁有序共存的冻结态. 目前已经证实它可存在于Ni-X-Mn-Ga ($X=\text{Co}, \text{Fe}$)和Fe-Pd等铁磁形状记忆合金体系. Ni-X-Mn-Ga ($X=\text{Co}, \text{Fe}$)体系中铁磁应变玻璃的形成既可以通过在马氏体相中掺杂缺陷来实现, 也可以通过在预马氏体相中掺杂缺陷来实现, 且其纳米马氏体的结构部分继承了预马氏体的结构特征. 在铁磁马氏体/铁磁应变玻璃的相界区域, 热力学与动力学因素可分别在低温区和高温区起主导作用, 从而导致了铁磁应变玻璃的自发马氏体相变. 铁磁应变玻璃的纳米马氏体畴具有转动能垒小的特点, 在低磁场下可诱发出大磁应变. 此外, 纳米马氏体畴在母相基体中跨越很宽温区缓慢生长, 且它们的模量随温度变化呈现相反趋势, 从而导致铁磁应变玻璃表现出Elinvar效应. 随着对铁磁纳米马氏体畴与多物理场(磁场、温度、应力等)耦合效应的不断深入研究, 有望研发出更多高性能磁功能特性, 并应用于驱动、传感、智能机构等领域.

致谢 感谢西安交通大学分析测试共享中心、物质非平衡合成与调控教育部重点实验室和金属材料强度国家重点实验室提供的实验平台和技术支持.

参考文献

- Otsuka K, Wayman C. Mechanism of shape memory effect and superelasticity. *Shape Memory Mater*, 1998, 2: 27–48
- Otsuka K, Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Prog Mater Sci*, 2005, 50: 511–678
- Fan G, Otsuka K, Ren X, et al. Twofold role of dislocations in the relaxation behavior of Ti-Ni martensite. *Acta Mater*, 2008, 56: 632–641
- Sozinov A, Lanska N, Soroka A, et al. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 021902
- Wang Y, Ren X, Otsuka K. Shape memory effect and superelasticity in a strain glass alloy. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 225703
- Wang Y, Ren X, Otsuka K, et al. Temperature-stress phase diagram of strain glass $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$. *Acta Mater*, 2008, 56: 2885–2896
- Zhou Y, Xue D, Tian Y, et al. Direct evidence for local symmetry breaking during a strain glass transition. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 025701
- Wang D P, Chen X, Nie Z H, et al. Transition in superelasticity for $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ alloys due to strain glass transition. *EPL*, 2012, 98: 46004
- Wang D, Hou S, Wang Y, et al. Superelasticity of slim hysteresis over a wide temperature range by nanodomains of martensite. *Acta Mater*, 2014, 66: 349–359
- Nii Y, Arima T H, Kim H Y, et al. Effect of randomness on ferroelastic transitions: Disorder-induced hysteresis loop rounding in Ti-Nb-O martensitic alloy. *Phys Rev B*, 2010, 82: 214104
- Niitsu K, Omori T, Kainuma R. Stress-induced transformation behaviors at low temperatures in Ti-51.8Ni (at.%) shape memory alloy. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 231915
- Sarkar S, Ren X, Otsuka K. Evidence for strain glass in the ferroelastic-martensitic system $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50+x}$. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 205702
- Ren S, Xue D, Ji Y, et al. Low-field-triggered large magnetostriction in iron-palladium strain glass alloys. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 125701

- 14 Wang Y, Ren X, Otsuka K, et al. Evidence for broken ergodicity in strain glass. *Phys Rev B*, 2007, 76: 132201
- 15 Ren X, Wang Y, Zhou Y, et al. Strain glass in ferroelastic systems: Premartensitic tweed versus strain glass. *Philos Mag*, 2010, 90: 141–157
- 16 Ren X, Wang Y, Otsuka K, et al. Ferroelastic nanostructures and nanoscale transitions: Ferroics with point defects. *MRS Bull*, 2009, 34: 838–846
- 17 Wang D, Wang Y, Zhang Z, et al. Modeling abnormal strain states in ferroelastic systems: The role of point defects. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 205702
- 18 Lloveras P, Castán T, Porta M, et al. Influence of elastic anisotropy on structural nanoscale textures. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 165707
- 19 Zhang J, Wang Y, Ding X, et al. Spontaneous strain glass to martensite transition in a $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44.5}\text{Fe}_{5.5}$ strain glass. *Phys Rev B*, 2011, 84: 214201
- 20 Tang Z, Wang Y, Liao X, et al. Stress dependent transforming behaviors and associated functional properties of a nano-precipitates induced strain glass alloy. *J Alloys Compd*, 2015, 622: 622–627
- 21 Sun X, Cong D, Ren Y, et al. Magnetic-field-induced strain-glass-to-martensite transition in a Fe-Mn-Ga alloy. *Acta Mater*, 2020, 183: 11–23
- 22 Wang Y, Gao J, Wu H, et al. Strain glass transition in a multifunctional β -type Ti alloy. *Sci Rep*, 2014, 4: 3995
- 23 Meng Q, Guo S, Ren X, et al. Possible contribution of low shear modulus C_{44} to the low Young's modulus of Ti-36Nb-5Zr alloy. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 131907
- 24 Guo S, Shang Y, Zhang J, et al. *In situ* synchrotron X-ray diffraction study of deformation behaviour of a metastable β -type Ti-33Nb-4Sn alloy. *Mater Sci Eng-A*, 2017, 692: 81–89
- 25 Liu J P, Wang Y D, Hao Y L, et al. New intrinsic mechanism on gum-like superelasticity of multifunctional alloys. *Sci Rep*, 2013, 3: 2156
- 26 Wang Y, Huang C, Gao J, et al. Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloy system. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 101913
- 27 Wang Y, Huang C, Wu H, et al. Spontaneous strain glass to martensite transition in ferromagnetic Ni-Co-Mn-Ga strain glass. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 141909
- 28 Zhang Z, Wang Y, Wang D, et al. Phase diagram of $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50+x}$: Crossover from martensite to strain glass. *Phys Rev B*, 2010, 81: 224102
- 29 Wang Y, Huang C, Wu H, et al. Premartensite serving as an intermediary state between strain glass and martensite in ferromagnetic Ni-Fe-Mn-Ga. *Mater Des*, 2018, 152: 102–109
- 30 Tsuchiya K, Todaka Y, Umemoto M. TEM investigation of intermediate phase transformation and micromodulation in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Mater Sci Tech*, 2008, 24: 920–926
- 31 Chernenko V A, Cesari E, Pons J, et al. Phase transformations in rapidly quenched Ni-Mn-Ga alloys. *J Mater Res*, 2011, 15: 1496–1504
- 32 González-Comas A, Obradó E, Mañosa L, et al. Premartensitic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni_2MnGa . *Phys Rev B*, 1999, 60: 7085–7090
- 33 Kokorin V V, Chernenko V A, Cesari E, et al. Pre-martensitic state in Ni-Mn-Ga alloys. *J Phys-Condens Matter*, 1996, 8: 6457–6463
- 34 Planes A, Obradó E, González-Comas A, et al. Premartensitic transition driven by magnetoelastic interaction in bcc ferromagnetic Ni_2MnGa . *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 3926–3929, arXiv: [cond-mat/9709246](https://arxiv.org/abs/cond-mat/9709246)
- 35 Kim J, Inaba F, Fukuda T, et al. Effect of magnetic field on martensitic transformation temperature in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Acta Mater*, 2006, 54: 493–499
- 36 Ohba T, Miyamoto N, Fukuda K, et al. Fundamental structure of a Ni_2MnGa intermediate phase having an orthorhombic lattice. *Smart Mater Struct*, 2005, 14: S197–S200
- 37 Pons J, Chernenko V A, Santamarta R, et al. Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Acta Mater*, 2000, 48: 3027–3038
- 38 Singh S, Bednarcik J, Barman S R, et al. Premartensite to martensite transition and its implications for the origin of modulation in Ni_2MnGa ferromagnetic shape-memory alloy. *Phys Rev B*, 2015, 92: 054112, arXiv: [1505.00119](https://arxiv.org/abs/1505.00119)
- 39 Kainuma R, Imano Y, Ito W, et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, 2006, 439: 957–960
- 40 Yang S, Bao H, Zhou C, et al. Large magnetostriction from morphotropic phase boundary in ferromagnets. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 197201
- 41 Hu C C, Yang T N, Huang H B, et al. Phase-field simulation of domain structures and magnetostrictive response in $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ alloys near morphotropic phase boundary. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 141908
- 42 Clark A E, Wun-Fogle M, Restorff J B, et al. Effect of quenching on the magnetostriction on $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($0.13 < x < 0.21$). *IEEE Trans Magn*, 2001, 37: 2678–2680
- 43 Qin F, Xiao W, Lu F, et al. Resolution of a discrepancy of magnetic mechanism for Elinvar anomaly in Fe-Ni based alloys. *J Mater Sci Tech*,

2019, 35: 396–401

44 Qin F, Lu F, Chen Y, et al. Deformation induced Elinvar behavior in Fe-Ni Invar alloy. *Sci Bull*, 2018, 63: 1040–1042

45 Massalski T B, Laughlin D E. The surprising role of magnetism on the phase stability of Fe (Ferro). *Calphad*, 2009, 33: 3–7

Ferromagnetic strain glass and its physical properties

WANG Yu^{1*}, REN Shuai^{2,3}, YANG Sen¹ & REN XiaoBing^{2,4}

¹ School of Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

² Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710054, China;

³ Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

⁴ National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

Ferromagnetic strain glass is a glassy phenomenon reported in the defects of doped Ni-Mn-Ga, Fe-Pd, and Fe-Ni-Cr ferromagnetic martensitic alloy systems recently. It is essentially a frozen state with coexisting short-range lattice strain order and long-range magnetic order. The basic structural unit of the ferromagnetic strain glass is the magnetic martensitic nanodomain. The reorientation energy barrier of these nanodomains is insignificant. They grow slowly across a wide temperature region in the parent phase matrix, and the modulus of the parent phase matrix and nanodomains shows an opposite temperature-dependent tendency. These transforming properties lead to the low-field-driven large magnetostriction and Elinvar effect. Therefore, ferromagnetic strain glass alloys have potentially important applications in microactuators or sensors and precision apparatuses. This paper introduces the macroscopic physical properties, microstructural characteristics, and functional effects of ferromagnetic strain glass. Through the phase diagram of the Ni-*X*-Mn-Ga (*X*=Co, Fe) system, the formation of a ferromagnetic strain glass and its relationship with martensitic and premartensitic phases are clarified. Furthermore, the novel transformation behavior, i.e., the spontaneous martensitic transition of ferromagnetic strain glass in the phase boundary region between ferromagnetic martensite and ferromagnetic strain glass, is also introduced. The material design based on ferromagnetic strain glass is expected to bring new opportunities for the performance breakthrough and functionality development of magnetic materials.

martensitic transformation, ferromagnetic shape memory alloys, magnetostriction, ferromagnetic strain glass, Elinvar effect

PACS: 81.30.Kf, 75.80.+q, 64.70.P-, 75.50.Cc

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0345](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0345)