

特约专栏

特种功能材料中的固态相变及应用

徐惠彬, 宫声凯, 蒋成保, 赵新青, 李岩, 郭洪波

(北京航空航天大学材料学院 空天先进材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

摘要: 固态相变已经从传统结构材料的增强增韧延伸到新型功能材料研究领域, 引发多种奇特的物理效应。目前已经形成一批基于固态相变的新型功能材料。这些新型功能材料蕴含着丰富的固态相变理论。固态相变已成为新型功能材料设计与功能特性实现的重要手段之一。文章结合作者在固态相变及特种功能材料方面的研究工作, 重点介绍高温形状记忆合金、高阻尼形状记忆合金、磁致伸缩材料和热障涂层材料中的固态相变特征及其在这些特种功能材料设计与功能实现和调控中应用的研究进展。

关键词: 固态相变; 特种功能材料; 高温形状记忆合金; 高阻尼形状记忆合金; 磁致伸缩材料; 热障涂层材料

中图分类号: TG132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)09-0001-12

Solid-State Phase Transformations and Their Applications in Special Functional Materials

XU Huibin, GONG Shengkai, JIANG Chengbao, ZHAO Xinqing, LI Yan, GUO Hongbo

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Solid-state phase transformations have been extended from toughening and strengthening of traditional structural materials to advanced functional materials, inducing many interesting physical phenomena. Varieties of functional materials have been developed based on the solid-state phase transformations. Studies on these functional materials have effectively enriches the theories of solid-state materials. The solid-state transformation have become one of the important approaches of functional materials designing and functionalities output. This paper briefly introduces the advances in solid-state phase transformations and their applications in high-temperature shape memory alloys, high damping shape memory alloys, magnetostrictive materials, and thermal barrier coatings.

Key words: solid-state phase transformations; special functional materials; high-temperature shape memory alloys; high damping shape memory alloys; magnetostrictive materials; thermal barrier coating materials

1 前言

固态相变是指固态材料的原子聚集状态在成分、温度、压力、电场、磁场、辐照等条件改变时所发生的转变。关于材料固态相变的研究始于在钢中发现的马氏体相变、贝氏体相变和珠光体转变^[1]。随后, 脱溶反应、有序-无序转变、玻璃化转变等固态相变也相继被人们认识。发展到今天, 从纯金属到合金, 从陶瓷到超导材料, 从纳米晶到非晶, 从高压氢到结晶蛋白质, 都观察到了固态相变^[2]。固态相变已经发展成为研究各种固体材料组织结构形成及其稳定性的一门重要学科。

关于固态相变的应用, 始于结构材料的增强增韧,

这是由于参与固态相变的两相之间力学性质差异显著。例如, 将高碳钢淬火, 可以得到高强度的 α 孪晶, 辅以回火则能减轻脆性。低碳钢淬火得到条状马氏体, 既具有相当的强度, 又有良好的韧性^[3]。钛合金的力学性能对其组织结构非常敏感, 而钛合金具有马氏体相变、 ω 相变、 α 相变等多种固态相变方式, 因此, 对固态相变的研究一直是钛合金领域的热点之一^[4]。在含 ZrO_2 陶瓷中, $t \rightarrow m$ 马氏体相变时吸收能量, 并阻碍裂纹膨胀, 是结构陶瓷增韧的重要途径^[5]。

除力学性质外, 材料的固态相变还伴随有丰富的电、磁、光、热等物理性质的变化。近些年随着功能材料的逐渐兴起和材料表征技术的不断进步, 对固态相变的研究已经从传统的结构材料延伸到功能材料, 并引发许多奇特的物理效应。目前, 已经形成一批以固态相变为基础的新型功能材料, 包括形状记忆合金、磁致伸缩材料、磁制冷材料、热障涂层材料、压电材料、储能材

收稿日期: 2011-08-09

基金项目: 国家自然科学基金委创新研究群体项目(50921003)

通信作者: 徐惠彬, 男, 1959年生, 教授

料等^[3,6-9]。这些功能材料蕴育着丰富的固态相变理论基础。固态相变现已成为功能材料设计与功能特性实现的重要手段之一。

本文将结合作者在固态相变及特种功能材料方面的研究工作,介绍新型高温形状记忆合金、高阻尼形状记忆合金、磁致伸缩材料和热障涂层材料中的固态相变特征及其在功能材料中的应用,并对功能材料及其固态相变发展趋势做了展望。

2 热驱动马氏体相变与新型高温形状记忆合金

形状记忆合金以其特有的形状记忆效应和超弹性,成为一种集感知和驱动为一体的重要金属智能材料。这类合金中的马氏体相变是一种典型的无扩散型固态相变,是这类合金产生形状记忆效应的根本原因。马氏体相变温度的高低决定合金的使用温度范围。一般将马氏体相变温度高于 100 °C 的形状记忆合金称为高温形状记忆合金,这类合金在航空、航天、能源和核工业等领域具有重要的应用前景。

目前的高温形状记忆合金体系主要有: Ti(Ni-X) 系合金($X = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}$)、Ni(Ti-X) 系合金($X = \text{Hf}, \text{Zr}$)、Ni-Al 系合金、Cu-Al 系、Heusler 型(如 Ni-Mn-Ga)合金等类型。Ti(Ni-X)、Ni(Ti-X)、Ni-Al 和 Cu-Al 是发现较早,研究较为充分的合金体系。TiNiPd 合金的记忆效应可达 5.5%,塑性和加工性良好,具有最佳的综合性能,但是由于 Pd 元素的价格极其昂贵,限制了合金推广应用;TiNiHf 和 TiNiZr 合金脆性极大,无法热加工成形;NiAl 基和 CuAl 基马氏体相变稳定性差,3~5 次热循环即失去马氏体相变和形状记忆效应。

Ni-Mn-Ga 和 Co-Ni-Ga 是近期发展起来的 Heusler 型高温形状合金。1996 年 K. Ullakko 等发现 Heusler 型 Ni_2MnGa 合金具有可逆的热弹性马氏体相变,而且 Ni_2MnGa 单晶合金在马氏体态沿 [001] 方向可以产生 0.2% 的磁致应变,并发现其机制为磁场诱发马氏体再取向,就此拉开了新型铁磁形状记忆合金的研究序幕^[10]。后来的研究表明,除了 Ni-Mn-Ga 合金以外,具有类似结构的 Co-Ni-Ga, Ni-Fe-Ga, Ni-Mn-Al, Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In 等,均是磁性形状记忆合金材料。

大量研究表明, Ni-Mn-Ga 合金的马氏体相变温度对成分十分敏感:用 Ni 替代 Mn 或 Ga,或者用 Mn 替代 Ga 均会导致马氏体相变温度(M_s)升高,甚至可以达到 773 K 以上,所以,该合金具备了成为高温形状记忆合金的潜力^[11-13]。

Ni-Mn-Ga 单晶合金具有良好的力学性能和高的形状记忆效应。Chernenko 等研究了 M_s 分别为 363 K 和

423 K 的 $\text{Ni}_{53.1}\text{Mn}_{26.6}\text{Ga}_{20.3}$ 和 $\text{Ni}_{51.2}\text{Mn}_{31.1}\text{Ga}_{17.7}$ 合金的力学行为,将两种单晶在奥氏体态沿 [001]、[110] 方向进行单轴压缩时,均获得了与可逆应力诱导马氏体相变有关的超弹性,其诱发马氏体相变的临界应力与温度的关系符合 Clausius-Clapeyron-Type 方程^[13]。作者对 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ 合金单晶($M_s = 533 \text{ K}$)的研究表明,其室温压缩强度大于 840 MPa,压缩变形率超过 20%,当总预应变不超过 6% 时,残留应变可在随后的加热过程中完全回复,当总预应变为 8% 时,合金显示出最大的形状记忆效应为 6.1%,这也是至今为止高温形状记忆合金所达到的最大形状记忆可回复应变^[14]。

Ni-Mn-Ga 合金还具有良好的热循环稳定性,这也是高温记忆合金不可或缺的重要性能指标之一。具有单相结构的 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ 合金经过 1 000 次热循环后,仍表现出良好的可逆马氏体相变,而且,经过不同次数热循环后,该合金的马氏体结构、相变特征温度、相变焓以及形状记忆效应基本无变化^[15]。具有双相结构的 $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ 合金($M_s \sim 773 \text{ K}$)在 500 次相变热循环后,相变温度和记忆效应仍表现出良好的热稳定性,如图 1 所示^[16]。

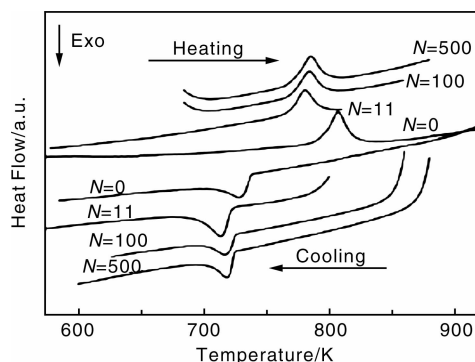


图 1 $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ 合金在热循环之后的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ alloy after thermal cycles

Ni-Mn-Ga 合金同其他大多数金属间化合物一样,多晶材料塑性差,所以如何改善合金的脆性,也成为了重要研究方向之一。研究表明,采用快速凝固细化晶粒的方法可以有效提高 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ 合金多晶样品强度和压缩变形率,并将最大可回复应变提高到 4.2%^[17]。采用复相组织韧化的方法,也可以有效提高合金的塑性,例如:向 Ni-Mn-Ga 合金中加入 Fe^[18-19], Cu^[20], Co^[21] 元素引入韧性 γ 相,可以有效改善其多晶的脆性。 $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{17}\text{Fe}_8\text{Ga}_{19}$ 可以热轧制成板材,其塑性可达 6%,记忆效应为 3.5%。 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_7$ 铸态多晶样品压缩变形至 70%,表面没有出现裂纹,拉伸变形量和强度则分别为 11.7% 和 488.7 MPa,如图 2 所示。NiMnCoGa 合金

由于 Co 的加入而引入第二相, 显著提高其韧性, 且其冷加工性能得到明显优化, 得到了形状记忆效应为 3.2%, 厚 0.5 mm 的轧板样品。

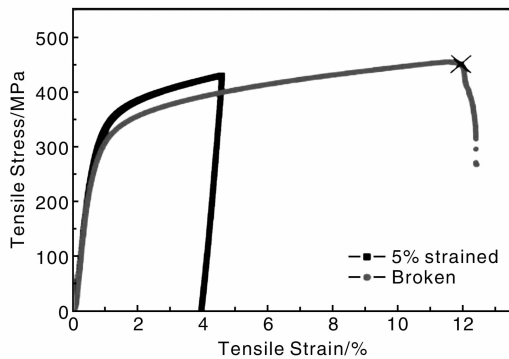


图2 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_7\text{Cu}_{18}$ 合金的拉伸曲线

Fig. 2 Tensile curves of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_7\text{Cu}_{18}$ alloy

有关时效对 Ni-Mn-Ga 合金组织结构和相变温度的影响也受到了人们关注。研究表明, Ni-Mn-Ga 合金的马氏体时效遵从 Otsuka 等提出的基于点缺陷扩散的“对称一致”的短程有序法则 (SC-SOR)^[22]。 $\text{Ni}_{58.3}\text{Mn}_{15.9}\text{Ga}_{25.8}$ ^[23]、 $\text{Ni}_{57.5}\text{Mn}_{17.5}\text{Ga}_{25}$ ^[24] 和 $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$ ^[25] 合金在马氏体时效均会出现马氏体稳定化现象, 即时效后马氏体逆相变温度一次性上升。其主要原因是因其马氏体相变温度与熔点的比值适中, 合金中点缺陷的扩散速度适中, 可以出现稳定化现象; 如果合金的马氏体相变温度与熔点的比值过高 (大于 0.5), 如 $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17}$ 合金^[25], 由于点缺陷的扩散速度太快, 以至于马氏体相变结束后的极短时间内马氏体稳定化现象发生并结束, 所以在随后的时效过程中, 观察不到马氏体稳定化现象。

2001 年, Wuttig 等发现 Co-Ni-Ga 也是一种 Heusler 型铁磁形状记忆合金材料, 合金的马氏体相变温度对成分非常敏感, 可以通过成分调节获得高相变温度^[26]。Chermenko 等的研究还表明了 $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{29}$ 合金单晶在室温马氏体相, 将试样压缩至约 4.2% 的应变, 卸载后的残余应变为 3.7%, 当被加热到其相变点 (317 K) 以上时, 合金的残余应变全部回复。这说明 Co-Ni-Ga 有很好的形状记忆性能^[27]。所以, Co-Ni-Ga 作成一种新型高温形状记忆合金材料也受到了人们关注^[28]。对 $\text{Co}_{46}\text{Ni}_{25+x}\text{Ga}_{29-x}$ ($x=0\sim6$) 高温记忆合金的研究表明, 合金室温组织是由四方结构马氏体和面心立方 γ 相组成的双相结构, 马氏体相孪晶具有良好的自协调性。其相变温度受马氏体相电子浓度和尺寸因素的综合影响。相变温度随 Ni 含量的增加而升高, M_s 可达 540 K 以上。 γ 相

均能显著提高合金的抗压强度和压缩变形率。合金断裂机制为沿晶断裂, γ 相与马氏体相界面结合力较强, 显著阻碍了马氏体相晶界面的相对滑动, γ 相断裂前表现出明显塑性变形并发生韧性断裂。 γ 相体积分数为 1.8% ~ 75.8%, 且均匀分布在晶界和马氏体板条上, 阻碍了合金中马氏体相的再取向, 降低了形状记忆性能。随着 Ni 含量的提高, 合金系最大可回复应变由 5.1% 下降为 0.4%, 如图 3 所示^[29]。

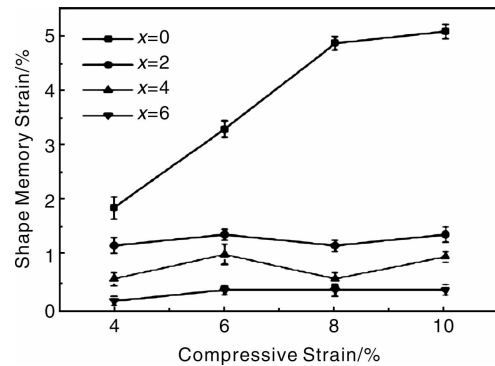


图3 $\text{Co}_{46}\text{Ni}_{25+x}\text{Ga}_{29-x}$ 合金的形状记忆应变与压缩预应变之间的关系

Fig. 3 Relationship between the shape recovery and prestrain of $\text{Co}_{46}\text{Ni}_{25+x}\text{Ga}_{29-x}$ alloys

3 宽相变滞后与高阻尼形状记忆合金

NiTi 基形状记忆合金由于具有优异的形状记忆性能 (超弹性)、良好的力学性能以及生物相容性, 在航空航天, 机械电子以及生物医疗等领域有重要应用前景^[1]。形状记忆合金具有形状记忆性能和超弹性的物理机制, 来自于合金自身所具有的热弹性马氏体相变, 从而使得马氏体相变行为的研究成为该领域研究的重点。马氏体的稳定性和相变滞后行为在学术研究和工程应用方面具有重要价值, 近年来成为形状记忆合金和马氏体相变领域的研究热点^[30-33]。特别是具有宽滞后特性的 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 形状记忆合金出现之后, NiTiNb 合金的相变滞后机制及其应用研究, 引起马氏体相变和记忆合金领域学者的广泛关注^[34-40]。由于 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 宽滞后形状记忆合金的微观组织具有双相特征, 因此研究者对该合金的微观组织、变形中的马氏体相变特性和组成相的相变特性等开展了大量的研究工作^[38-40]。

关于 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 形状记忆合金的宽滞后机制, 早期的研究者认为该合金在马氏体状态 (或者应力诱发马氏体) 经预变形后, 合金组织中大量分布的富 Nb 相颗粒的塑性变形阻碍逆马氏体相变, 从而提高了相变的滞后^[34]。但随后的研究发现, 除了 NiTiNb 合金之外, 其

他形状记忆合金, 如 NiTi 二元合金以及 CuAlNi 合金经预变形后, 其马氏体的稳定性也得到显著提高^[35-36]。因此有些学者提出, 预变形释放马氏体形成过程中储存的弹性能是马氏体稳定性提高的主要原因, 并推测 NiTiNb 合金的宽滞后效应与 Nb 加入后合金的相变动力学改变有关^[36]。

NiTiNb 合金的微观组织、马氏体相变特征以及合金的力学性能与合金的成分, 特别是合金中的 Nb 含量和 Ni/Ti 的原子比密切相关。基于 NiTiNb 合金的此特性, 北京航空航天大学近年来开展了具有低 Nb 含量和高 Nb 含量的 NiTiNb 合金设计和制备工作, 以进一步研究该合金体系的马氏体相变滞后行为、力学性能以及高阻尼特性等。低 Nb 含量 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 形状记忆合金的微观组织由初生的具有 B2 结构的 NiTi(Nb) 相与 ($\beta\text{-Nb} + \text{NiTi}(\text{Nb})$) 的共晶组织构成^[39]。由于合金中的 $\beta\text{-Nb}$ 不具有马氏体相变特性, 因此, 合金的形状记忆效应完全来自具有 B2 结构的 NiTi(Nb) 相。杨亚卓^[41]和 Zhao 等^[42]设计并制备了与 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 中 NiTi(Nb) 相 Nb 含量基本相同的 NiTiNb 合金 (4.5%, 原子分数), 研究了低 Nb 合金的马氏体相变特征和形变诱发的相变滞后行为。

结果表明, 无论这些低 Nb 合金的微观组织中是否出现 $\beta\text{-Nb}$ 相, 经过变形后, 无论是在奥氏体状态还是在马氏体状态下, 都呈现出了远高于二元 NiTi 合金的宽滞后效应。如图 4 所示。

和 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ 相比, $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{47.5}\text{Nb}_{4.5}$ 合金微观组织中含有很少或者不出现 $\beta\text{-Nb}$ 相, 但仍然获得了宽相变滞后。当变形量达到 16% 时, 相变滞后可达 110 K。这和何向明等^[43-44]对 $\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}_{46.9}\text{Nb}_3$ 合金的研究结果一致。这些实验结果表明, 微观组织中 $\beta\text{-Nb}$ 相不是提高相变滞后的决定性因素。杨亚卓和 Zhao 等推断^[41-42], Nb 合金化提高相变滞后的原因, 与 Nb 固溶于 NiTi 基体中从而改变合金的马氏体相变动力学特征密切相关。Nb 固溶于 NiTi 基体中不但大幅度提高合金的屈服应力, 还提高了相变的弹性应变能。由于弹性能为马氏体逆相变的驱动力, 因此, 这些弹性能在预变形过程中获得释放, 将获得比 NiTi 二元合金更高的相变滞后。

另外, 杨亚卓^[41]和 Zhao 等^[42]还研究了低 Nb 含量的 $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{47.5}\text{Nb}_{4.5}$ 形状记忆合金在同一变形温度下, 其初始态分别为马氏体和奥氏体时的力学行为, 结果表明, 在相同温度下, 马氏体表现出更高的屈服应力, 如图 5 所示。关于马氏体表现出更高屈服平台应力的原因, 他们根据热弹性马氏体相变理论进行了解释。马氏体和奥氏体的热力学平衡温度 T_0 表示为: $T_0 = (M_s + A_f)/2$ 。对于 $T_0 = 313 \text{ K}$ 的 $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{47.5}\text{Nb}_{4.5}$ 合金, 当深冷后升至室温时, 马氏体的温度实际上已经高于 M_s 温度, 处于

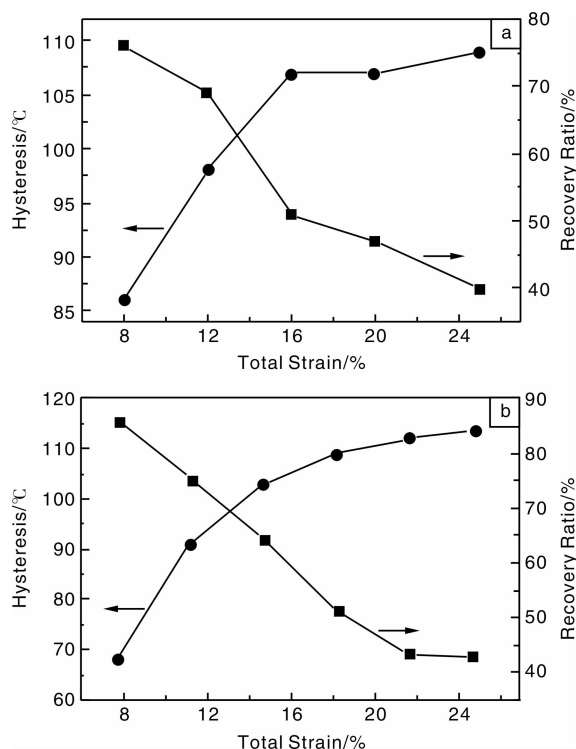


图 4 室温下 $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{47.5}\text{Nb}_{4.5}$ 合金不同初始状态拉伸形变量对相变滞后和恢复率的影响: (a) 奥氏体, (b) 马氏体

Fig. 4 The influence of the deformation at room temperature on the transformation hysteresis of $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{47.5}\text{Nb}_{4.5}$ alloy with different initial states: (a) austenite and (b) martensite

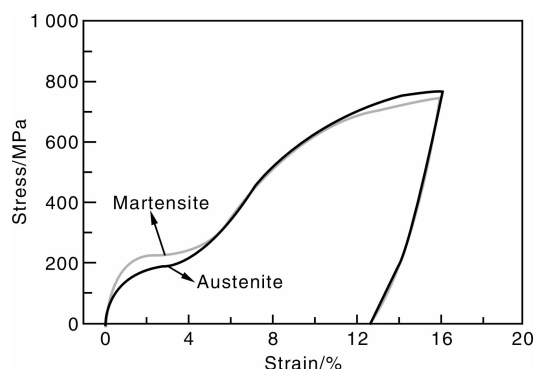


图 5 $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{47.5}\text{Nb}_{4.5}$ 合金在室温下变形 8%, 12%, 16% 和拉伸至断裂时的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{47.5}\text{Nb}_{4.5}$ alloy under the deformation of 8%, 12%, 16% and the ultimate deformation for fracture

“过热”状态; 而当合金升温至 100°C 然后冷却至室温时, 奥氏体所处的温度不但低于 A_s , 也低于 T_0 温度, 实际上处于“过冷”状态。因此在室温下, 诱发“过冷奥氏体”中的马氏体相变及自协作比“过热马氏体”变体自协作更容易一些, 从而所需要的应力稍低一些。这可能

是导致同一温度下马氏体态的屈服应力高于奥氏体态的一个重要原因。

形状记忆合金中的热弹性马氏体由容易滑动的孪晶组成, 这些易动孪晶的往返运动可吸收外来的振动, 从而使得形状记忆合金在马氏体状态具有良好的阻尼性能。NiTi 基形状记忆合金兼具良好的力学性能、形状记忆性能和高阻尼性能, 已经成为近年来高阻尼合金的研究和应用热点^[43-49]。但是由于该合金在马氏体状态的屈服强度较低(一般低于 200 MPa)^[33], 从而限制了其在工程领域的应用^[33-40]。因此, 研发具有高屈服强度的高阻尼合金具有重要的工程价值。一般来说, 在大多数情况下, 材料的阻尼性能和屈服强度很难统一于同一种合金中。因此北京航空航天大学提出采用记忆合金原位复合材料的方法获得具有高屈服强度的高阻尼 NiTiNb 合金^[50-52]。

研究结果表明, NiTiNb 合金的微观组织和合金的相变温度主要取决于合金的 Ni/Ti 比以及合金中 Nb 的含量。因此, 可通过改变合金中的 Ni/Ti 比和 Nb 含量, 控制 NiTiNb 形状记忆合金各组成相的体积百分数以及合金的马氏体相变温度, 从而获得由 NiTi(Nb) 相和 (NiTi(Nb) + β -Nb) 共晶组织共同构成的具有高阻尼性能的原生复合材料^[50-52]。当 Nb 原子加入量达到低于 10% 的时候, 微观组织以 NiTi(Nb) 相为主; 等 Nb 原子加入量达到 15% 时, 合金微观组织则以 (NiTi(Nb) + β -Nb) 共晶组织为主, 如图 6 所示。

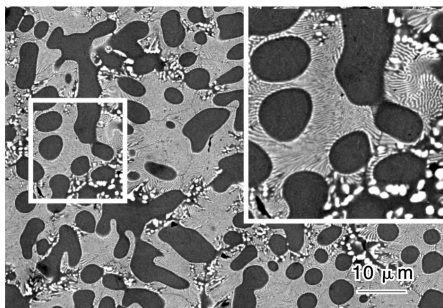


图6 铸态 $\text{Ni}_{43}\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{15}$ 合金的 SEM 图像及局部组织放大

Fig. 6 SEM images of as-cast $\text{Ni}_{43}\text{Ti}_{42}\text{Nb}_{15}$ alloy as well as the corresponding to partial magnification

该复合材料中的 NiTi(Nb) 相使得合金具有高阻尼特性; Nb 的固溶以及微观组织中大量的两相界面显著提高了合金在马氏体态的屈服强度, 同时大量的界面对提高其阻尼性能也十分有利。从而使得合金具有高阻尼性能的同时也保持了高的屈服强度。图 7 给出了 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 和 $\text{Ni}_{41}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_{15}$ 合金的阻尼 - 温度曲线。图 8 给出了 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 和 $\text{Ni}_{42.5}\text{Ti}_{42.5}\text{Nb}_{15}$ 合金在低于其 M_s 温度 15 °C 下应力 - 应变曲线。

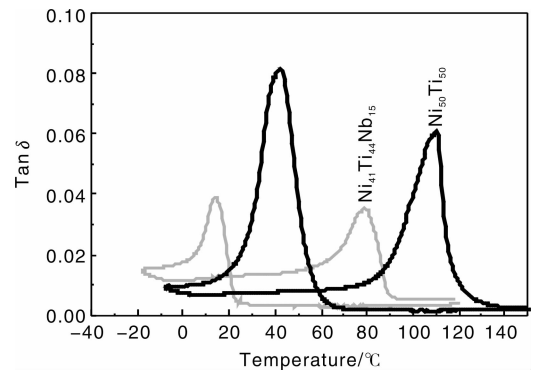


图7 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 和 $\text{Ni}_{41}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_{15}$ 合金的阻尼 - 温度曲线

Fig. 7 Damping spectra of $\text{Ni}_{41}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_{15}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloys

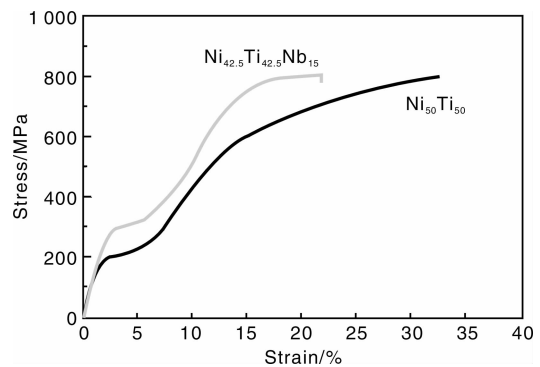


图8 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 和 $\text{Ni}_{42.5}\text{Ti}_{42.5}\text{Nb}_{15}$ 合金在低于其 M_s 温度 15 °C 下应力 - 应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ and $\text{Ni}_{42.5}\text{Ti}_{42.5}\text{Nb}_{15}$ at less 15 °C than M_s

4 磁性转变与磁致伸缩材料

磁致伸缩材料在外磁场作用下伸长和缩短^[53], 能够实现电磁能和机械能之间的快速高效转化, 在航空航天高精度对地观察、纳米级微位移控制、主动减振系统、水声换能器以及精密机械加工等领域均有重要的应用前景, 被列为 21 世纪战略新材料。磁致伸缩材料的早期研究主要集中在 Ni 基合金上, 但其磁致伸缩应变过小, 限制了其应用。20 世纪 70 年代, 美国海军水面武器中心开发了稀土铁巨磁致伸缩材料 Terfenol-D^[54], 其室温饱和应变值达到 10^{-3} 数量级, 极大地拓展了磁致伸缩材料的应用领域, 但其材料具有脆性大、不耐蚀及应变滞后大等缺点。21 世纪初, 人们发现向纯 Fe 中添加适量的 Ga 元素形成的 FeGa 二元合金, 具有 10 倍于纯 Fe 的磁致伸缩效应^[54-55], 同时兼具饱和场低、力学性能优良、磁滞较小等优点而备受瞩目, 掀起了非稀土 Fe 基合金磁致伸缩材料的研究热潮。

磁致伸缩效应存在于铁磁性材料中, 是磁畴在外

磁场作用下定向排列引起晶格变形的宏观表现。材料不同的相组成状态,所产生的磁致伸缩效应具有显著的差异。所以,了解材料的相组成状态和相变过程对材料性能的影响,进而设计并控制材料的固态相变获得有利的合金相,对于提高磁致伸缩材料的性能是至关重要的。磁致伸缩材料有两种磁性固态相变方式,即居里转变和自旋再取向。居里转变是指在升温过程中从铁磁性向顺磁性的一种固态相变转变。长期以来,居里转变一直被认为是无热滞后、无热效应的二级固态相变。最近, S. Yang 等通过精细电阻测量和热分析,揭示了居里转变的一级相变特征,即具有明显的热滞后和热效应,认为这与磁矩和应变等参数的耦合有关^[56]。当磁致伸缩材料的温度升至居里点,发生居里转变而使得磁畴组织消失后,其磁致伸缩效应也就相应消失了。居里温度以下,为了在保持大磁致伸缩效应的同时,实现磁晶各向异性的降低,进而降低材料的磁致伸缩饱和场以拓宽其应用范围,巨磁致伸缩材料 TbDyFe 合金,是采用磁晶各向异性符号相反、磁应变符号相同的 TbFe₂(易轴沿 $\langle 111 \rangle$ 方向,磁致伸缩大)和 DyFe₂(易轴沿 $\langle 100 \rangle$ 方向,磁致伸缩小)进行补偿设计而获得的^[57],因而固定成分改变温度或者固定温

度改变成分都会产生各向异性符号的改变,称之为自旋再取向。西安交通大学的任晓兵教授采用高分辨率同步辐射 X 射线技术和其他相关性能测试手段,系统研究了与 TbDyFe 合金相类似的 TbCo₂-DyCo₂ 合金体系的结构和性能^[58],发现自旋再取向温度是高温区以 $\langle 111 \rangle$ 方向为易轴的菱形相和低温区以 $\langle 100 \rangle$ 方向为易轴的四方相这两个准同型相的相变点,如图 9 所示。准同型相界成分合金呈现两相共存的状态,磁晶各向异性达到完全补偿的最小值,测量结果显示磁滞后最小,而磁致伸缩性能较邻近成分的合金有一跃升。铁磁性材料中准同形相界的发现为设计制备新型磁致伸缩材料开辟了新的路径。TbDyFe 合金处于居里转变点和准同形相变点(自旋再取向温度点)之间的以 $\langle 111 \rangle$ 方向为易轴的菱形相区时,磁致伸缩性能优异。徐惠彬课题组通过改变 Tb, Dy 原子比和添加高居里温度元素 Co,成功研制了宽温域巨磁致伸缩合金 GMMc36,实现了易轴转变温度(准同形相的相变点)的降低和居里转变温度的提高,因而拓宽了材料磁致伸缩性能优异的菱形相区,在 $-80 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围都保持了高的磁致伸缩性能^[59],同传统的 Terfenol-D 巨磁致伸缩材料相比,具有很好的温度稳定性,满足工程应用对于磁致伸缩材料宽温域使用的需求。

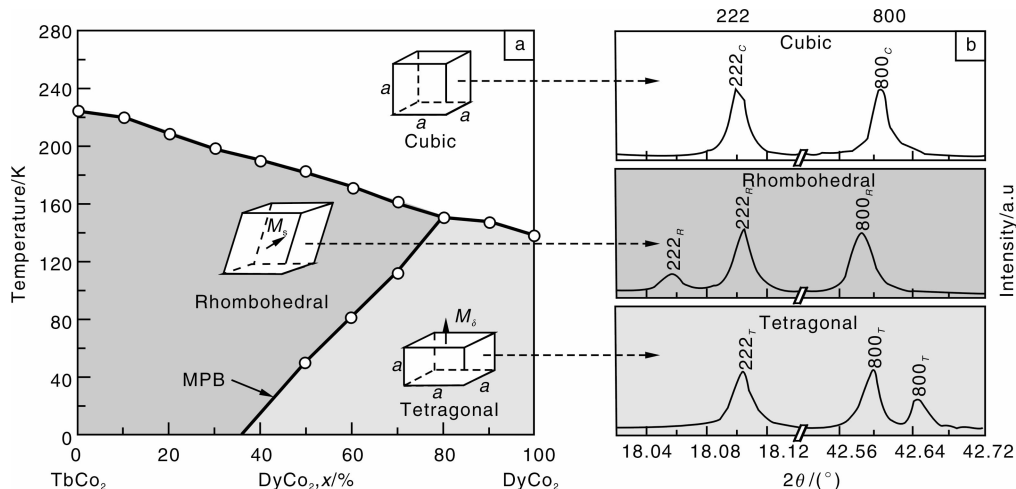
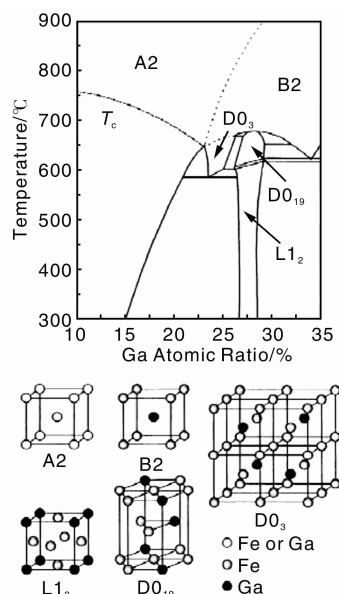


图 9 TbCo₂-DyCo₂ 合金系的相图(a)及立方顺磁相、菱形铁磁相和四方铁磁相的同步辐射 XRD 图谱(b)

Fig. 9 Phase diagram of TbCo₂-DyCo₂ (a) and synchrotron XRD patterns of cubic paramagnetic phase, rhombohedral ferromagnetic phase and tetragonal ferromagnetic phase (b)

21 世纪发现的 FeGa 磁致伸缩合金因其优良的低场性能和力学性质而成为人们的研究热点。研究发现,当 Ga 元素的含量变化时,FeGa 二元合金的磁致伸缩性能在 Ga 原子含量 $\sim 17\%$ (炉冷态)、 $\sim 19\%$ (淬火态)和 $\sim 27.5\%$ 出现两个峰值^[60]。O. Ikeda 等人通过分析研究 Fe-Ga 扩散对,得到了实验的平衡相图和亚稳相图^[61],发现 FeGa 合金中可能出现 A2、B2、D0₃、Ll₂、D0₁₉ 相等多种相结构,如图 10 所示。

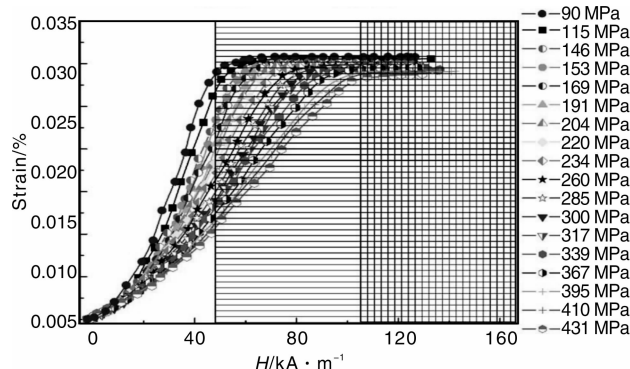
人们采用计算和实验手段研究 FeGa 合金相结构和磁致伸缩性能之间的关系,力求揭示 FeGa 合金大磁致伸缩的物理起源,进而指导工艺过程控制固态相变以期获得具有大磁致伸缩性能的可利相结构。N. Srisukhumbowornchai 等人通过对 Fe-27.5% Ga 定向浇铸合金不同条件下的热处理,得到了 A2、D0₃、D0₁₉ 和 Ll₂ 相并研究了不同相结构的磁致伸缩性能^[62],室温下测得的磁应变性能分别为 0.013 2%, 0.009 9%, $-0.000\ 7\%$,

图 10 Fe-Ga 二元相图和 A2, B2, D0₃, L1₂, D0₁₉ 晶体结构Fig. 10 Fe-Ga binary phase diagram and the crystal structures of A2, B2, D0₃, L1₂, D0₁₉

-0.003 2%，表明无序的 bcc 结构 A2 相保持了较好的磁应变性能，而有序的相结构则降低了合金的性能。Clark 等人研究发现^[63]，当 Ga 的原子含量从 0% 增大到 17% 的过程中，炉冷态和淬火态 FeGa 合金磁致伸缩性能没有差异且一直增大，而当炉冷态合金 Ga 的含量大于 17% 时，合金的磁致伸缩效应下降，而合金在 800 °C 下快速水淬得到的淬火态合金的性能继续上升，这是由于淬火过程中，该成分只有在高温才稳定的 A2 相被保留到了室温。Clark 等人认为，FeGa 合金中 Ga-Ga 原子对，提供了材料中的弹性和磁弹性效应，是大磁致伸缩性能的起源，因而通过淬火可将更高 Ga 含量 FeGa 合金在高温 A2 相区中的更多 Ga-Ga 原子对，保留至室温而避免形成有序相，使得磁致伸缩性能继续上升。T. A. Lograsso 等人^[64]在淬火态 Fe₈₁Ga₁₉ 合金中获得了 (3/2λ100) 高达 0.04% 的磁致应变，研究认为，合金在高温时的体心立方无序相中 Ga-Ga 原子对沿 [100] 方向排列的区域在淬火过程中会通过马氏体切变形成面心四方相 (Modified-D0₃ 相的重构)，根据 R. Q. Wu 的第一原理计算结果^[65]得出结论：该相是淬火态 Fe₈₁Ga₁₉ 合金产生大磁致伸缩的关键因素。A. G. Khachaturyan 和 D. Viehland 近年来的研究^[66-67]发展了这一模型。他们认为 A2 相区内的 FeGa 合金内存在有弥散分布的 D0₃ 纳米颗粒，并通过贝氏体切变转变为基于面心四方点阵的 D0₂₂ 纳米颗粒。在外磁场作用下基体 A2 相的磁矩指向外场方向，通过磁交换耦合作用带动 D0₂₂ 纳米颗粒的磁矩指向外场方向，D0₂₂ 结构中强烈的磁晶各向异性使得

易轴 *c* 和磁矩强烈耦合，磁矩的转动带动 *c* 轴的转动，使得伸长的 *c* 轴转向外场方向，表现为磁致伸缩效应。无论 FeGa 合金大磁致伸缩的机理如何，采取适当的方法拓展体心立方无序 A2 相区，防止长程有序相的形成有利于获得大磁致伸缩性能，这在近年来的研究中获得了验证。间隙元素 C, B, N 的加入能够明显提高 FeGa 合金的磁致伸缩性能^[68]，而绝大部分过渡金属元素的加入会降低 FeGa 合金的磁致伸缩性能^[69-70]，前者是因为小原子半径的间隙原子进入 FeGa 合金中的晶格间隙进而阻止有序相的形成，后者是因为绝大部分的过渡金属元素具有稳定 D0₃ 有序相的作用。

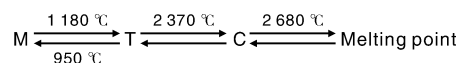
徐惠彬课题组在研究 FeGa 合金的磁致伸缩与相结构和晶体取向关系的基础上，突破了新型 Fe 基磁致伸缩材料合金优化和晶体生长的关键技术，成功研制出大尺寸高性能 FeGa 合金取向晶体，获得了高磁致伸缩性能 (λ// = 0.033%)。在 400 MPa 以上的大压应力下，其磁致伸缩性能仍旧保持在 0.03% 以上 (图 11)，将在深水水声换能器方面发挥重大作用^[71]。

图 11 <011> 取向 Fe₈₁Ga₁₉ 晶体在不同压力下的磁致伸缩曲线Fig. 11 Magnetostriction curves of <011> oriented Fe₈₁Ga₁₉ crystal tested under different compressive stresses

5 马氏体相变增韧与热障涂层材料

在航空发动机热端部件上涂覆热障涂层 (TBCs) 可显著提高发动机的工作温度^[71-72]。(7~8)% Y₂O₃ (质量分数) 部分稳定的 ZrO₂ (7~8YSZ) 是目前广泛应用的热障涂层陶瓷隔热层材料，具有高韧性、高强度、耐腐蚀、大热膨胀系数、低热导率、抗烧结等一系列优点^[73]。

ZrO₂ 共有 3 种晶型：立方相 (C)、四方相 (T) 和单斜相 (M)。热力学分析表明，随着温度的变化，纯 ZrO₂ 会发生 3 种晶型的转化^[74]：



纯 ZrO_2 在冷却过程中, 发生的 $\text{T} \rightarrow \text{M}$ 的变化属于马氏体相变, 通过无扩散剪切变形, 实现并伴随约 5% 的体积膨胀。在热循环过程中, 每一次循环产生的体积变化在材料内部积累而产生大的热应力, 造成材料的开裂, 因此纯 ZrO_2 不适合作为热障涂层陶瓷隔热层材料。

为克服纯 ZrO_2 材料在热循环过程中开裂的问题, 必须减少马氏体相变量。常用的方法是对 ZrO_2 进行稳定化处理, 即在 ZrO_2 中加入一定量的 Y^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Yb^{3+} , Ce^{4+} 等离子半径与 Zr^{4+} 离子半径相差小于 12% 的阳离子(以相应的氧化物形式加入), 以抑制马氏体相变的发生。根据 Y_2O_3 - ZrO_2 相图(图 12)^[75], 加入适当的 Y_2O_3 得到部分稳定化的 ZrO_2 (Partially Yttria Stabilized Zirconia, PYSZ), PYSZ 在高温下是 T 相和 C 相混合物, 将这种组织快速冷却到室温, $\text{C} \rightarrow \text{T}$ 相变以无扩散方式进行。为区别扩散形成的 T 相, 将这种无扩散型相变产物称为 T' 相^[76]。快速冷却后得到的 PYSZ 以 T' 相为主, 含有少量的 T 相, 其中 T' 相相对于 M 相是稳定的。PYSZ 热障涂层在热循环状态下, T' 相不发生变化, 只有 T 相和 M 相之间的转变^[77]。相对于纯 ZrO_2 热障涂层, PYSZ 热障涂层中 T 相含量少, 在冷却过程中发生的马氏体相变量少, 因而由马氏体相变导致的体积膨胀较少。当加入过多的 Y_2O_3 , 得到完全稳定化的 ZrO_2 (Fully Yttria Stabilized Zirconia, FYSZ), FYSZ 只含有 C 相。FYSZ 热障涂层的热循环寿命不及 PYSZ 热障涂层, 这主要是因为二者的相组成不同。T'- ZrO_2 的韧性强于 C- ZrO_2 ^[78], 具有更好的抗热冲击性能, 此外在热循环的冷却过程中, PYSZ 热障涂层中存在的少量 T 相发生马氏体相变, 晶粒发生膨胀, 产生使裂纹缩小的压应力, 阻止裂纹的进一步扩展, 提高涂层的热循环寿命^[79]。

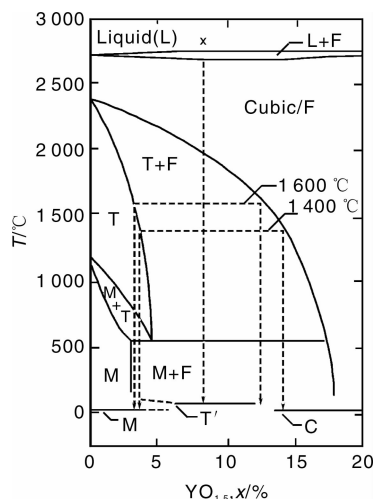


图 12 ZrO_2 - Y_2O_3 系相图

Fig. 12 Phase diagram of ZrO_2 - Y_2O_3 system

当 PYSZ 涂层在高温 ($> 1250^\circ\text{C}$) 长时间热处理时, 稳定剂 Y_2O_3 发生扩散, T' 相转变为含 Y_2O_3 高的 C 相和含 Y_2O_3 低的 T 相, 使得陶瓷层中的 T 相含量增加, 导致在冷却过程中马氏体相变量增加。采用多元稀土氧化物共掺杂, 可显著提高 PYSZ 热障涂层中 T' 相的高温稳定性。10 mol% Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共掺杂 ZrO_2 热障涂层陶瓷隔热层由 C 相、T' 相和少量 M 相组成, 热冲击寿命为 15 000 次, 而普通 PYSZ 经过 8 000 次热冲击就已失效, Gd_2O_3 和 Yb_2O_3 共掺杂显著提高了 PYSZ 的抗热冲击性能, 这主要是因为 Gd_2O_3 和 Yb_2O_3 共掺杂提高了 PYSZ 热障涂层中 T' 相的高温稳定性。此外, 多元稀土氧化物共掺杂还可促使 PYSZ 热障涂层形成羽毛状结构, 降低涂层热导率^[80], 冀晓娟等采用第一原理赝势平面法对稀土氧化物掺杂 ZrO_2 晶胞进行几何优化计算, 表明稀土氧化物的掺杂降低了 PYSZ 的热导率^[81]。

精确测量由于马氏体相变导致的热障涂层陶瓷隔热层应变大小, 对于明确涂层失效机理和提高寿命预测精度具有非常重要的意义。采用数字图像技术可实现热障涂层界面附近材料微应变的原位精确测量。数字图像技术是根据物体表面粒子反射强度的统计相关性来确定物体的表面位移以及表面微变形的一种测试技术。图 13 为采用数字图像技术测量的 YSZ 热障涂层界面附近由于马氏体相变而产生的应变。

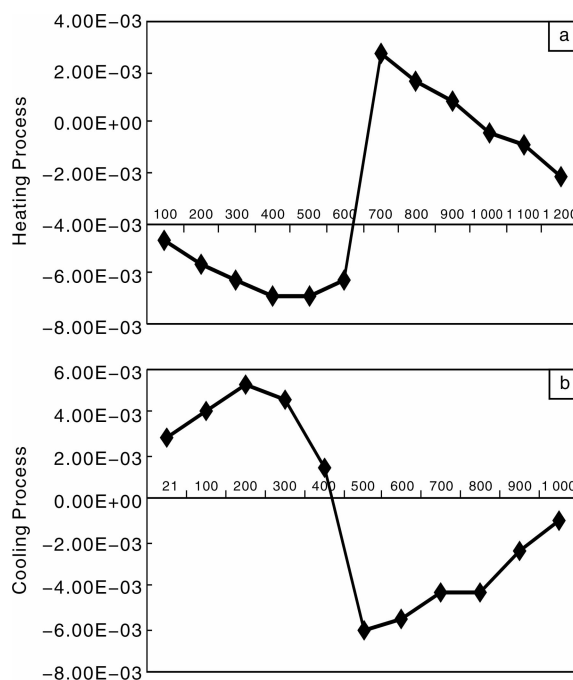


图 13 YSZ 热障涂层界面附近由于马氏体相变而产生的应变: (a) 升温过程, (b) 降温过程

Fig. 13 Strain resulting from martensitic phase transformation at the interface of YSZ TBCs: (a) heating up process and (b) cooling process

腐蚀性熔盐易与热障涂层陶瓷隔热层中的稳定剂发生反应,加速涂层相变失稳。图14给出了经过3种不同熔盐腐蚀的YSZ热障涂层热循环失效后陶瓷隔热层的荧光光谱图。表面涂覆 V_2O_5 熔盐的热障涂层的陶瓷隔热层中应力最大,这是因为 V_2O_5 熔盐极易与 Y_2O_3 发生反应,造成稳定剂的流失,导致高温状态下陶瓷层中的T相相对含量增加,在冷却过程中产生较多的马氏体相变。

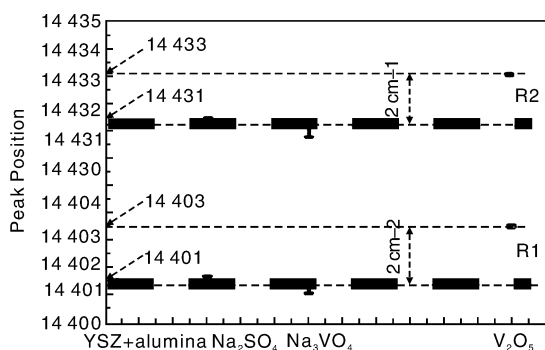


图14 涂覆腐蚀熔盐的YSZ热障涂层在1100℃热循环后的荧光光谱图

Fig. 14 Fluorescence spectrum of salt deposited YSZ TBCs after thermal cycling at 1100 °C

综上所述,适量的马氏体相变能增韧热障涂层,提高涂层的使用寿命,但大量的马氏体相变将会对涂层产生灾难性影响,使涂层过早失效。因此,有效控制马氏体相变对实现热障涂层长寿命具有重要影响。

6 结 语

随着现代社会和人类生活向信息化、智能化、集成化,以及器件小型化方向发展,对功能材料的需求与日俱增,对其功能复合化的要求也越来越高。要满足这些需求,新型功能材料在基础与应用研究方面还有很多关键问题需要解决。对基于固态相变的新型功能材料,我们认为未来的研究工作应注重以下3个方面。

(1) 固态相变理论基础研究。功能材料种类繁多,其固态相变也各有特点。但是,目前对于各种功能材料固态相变的本质认识还不完全清晰,尤其是对于新的功能材料或新的固态相变现象,相应的基础理论研究仍需继续深入。

(2) “相变-材料-性能”之间的内在联系研究。明确这一联系,对于通过特定的相变方式设计制备全新的功能材料和获得全新的功能特性具有非常重要的指导意义,这也将是未来功能材料研发的主要思路。

(3) 功能材料服役稳定性与失效机制的固态相变层面研究。功能材料在服役时需要经历多周期的往复固态相变,而相变过程中的能量损耗、缺陷产生等是影响功

能材料服役和失效的关键因素之一。通过研究功能材料的服役规律和失效机制,对其固态相变进行合理调控,实现组织结构优化和性能稳定输出也是功能材料领域的重要任务。

参考文献 References

- [1] Shi Changxu (师昌绪), Li Hengde (李恒德), Zhou Lian (周廉), *Handbook of materials science and engineering* (材料科学与工程手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 3-49-50.
- [2] Bhattacharya K, Sergio Conti S, Zanzotto G, *et al.* Crystal Symmetry and the Reversibility of Martensitic Transformations [J]. *Nature*, 2004(428): 55-59.
- [3] Xu Zuyao (徐祖耀), 马氏体一百年 [J]. *Shanghai Metals* (上海金属), 1995(17): 1-6.
- [4] Chang Hui (常辉), Zhou Lian (周廉), Zhang Tingjie (张廷杰). 钛合金固态相变的研究进展 [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2007; 36: 1505-1510.
- [5] Jin X J. Martensitic Transformation in Zirconia Containing Ceramics and its Applications [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2005(9): 313-318.
- [6] Jiang Lijun (蒋利军), Zhang Xiangjun (张向军), Liu Xiaopeng (刘晓鹏), *et al.* 新能源材料的研究进展 [J], *Materials China* (中国材料进展), 2009; 28: 50-56.
- [7] Guo Hongbo (郭洪波), Gong Shengkai (宫声凯), Xu Huibin (徐惠彬). 先进航空发动机热障涂层技术研究进展 [J], *Materials China* (中国材料进展), 2009(28): 19-26.
- [8] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Tsokol A O. Recent Developments in Magnetocaloric Materials [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005(68): 1479-1539.
- [9] Nan Cewen (南策文), Wang Xiaohui (王晓慧), Chen Xiangming (陈湘明), *et al.* 信息功能陶瓷研究的新进展与挑战 [J], *Materials China* (中国材料进展), 2010(29): 30-36.
- [10] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, *et al.* Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni_2MnGa Single Crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69: 1966-1968.
- [11] Jiang C B, Feng G, Gong S K, *et al.* Effect of Ni Excess on Phase Transformation Temperatures of NiMnGa alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003(342): 231-235.
- [12] Chernenko V A, Lvov V, Pons J, *et al.* Superelasticity in High-Temperature Ni-Mn-Ga Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003; 93: 2394-2399.
- [13] Ma Y Q, Jiang C B, Li Y, *et al.* Study of Ni 50 + xMn 25Ga 25x ($x = 2-11$) as High-Temperature Shape-Memory Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2007(55): 1533-1541.
- [14] Xu H B, Ma Y Q, Jiang C B. A High-Temperature Shape-Memory alloy Ni 54Mn 25Ga 21 [J]. *Applied Physics Letters*, 2003(82): 3206-3208.
- [15] Ma Y Q, Jiang C B, Feng G, *et al.* Thermal Stability of the $Ni_{54}Mn_{25}Ga_{21}$ Heusler Alloy with High Temperature Transformation

- [J]. *Scripta Materialia*, 2003 (48): 365–369.
- [16] Xin Y, Li Y, Liu Z D. Thermal Stability of Dual-Phase Ni₅₈Mn₂₅Ga₁₇ High-Temperature Shape Memory Alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2011(63): 35–38.
- [17] Li Y, Xin Y, Jiang C B, et al. Shape Memory Effect of Grain Refined Ni₅₄Mn₂₅Ga₂₁ Alloy with High Transformation Temperature [J]. *Scripta Materialia*, 2004(51): 849–852.
- [18] Ma Y Q, Jiang C B, Li Y, et al. Study of Ni_{50+x}Mn₂₅Ga_{25-x} ($x = 2-11$) as High-Temperature Shape-Memory Alloys [J]. *Acta Materialia*. 2007(55): 1 533–1 541.
- [19] Xin Y, Li Y, Chai L, et al. Shape Memory Characteristics of Dual-Phase Ni-Mn-Ga Based High Temperature Shape Memory Alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2007(57): 599–601.
- [20] Wang J M, Bai H Y, Jiang C B, et al. A Highly Plastic Ni₅₀Mn₂₅Cu₁₈Ga₇ High-Temperature Shape Memory Alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010 (527): 1 975–1 978.
- [21] Ma Y Q, Yang S Y, Liu Y, et al. The Ductility and Shape-Memory Properties of Ni-Mn-Co-Ga High-Temperature Shape-Memory Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2009(57): 3 232–3 241.
- [22] Otsuka K, Ren X. Mechanism of Martensite Aging Effects and New Aspects [J]. *Materials Science Engineering A*, 2001 (312): 207–218.
- [23] Segui C, Cesari E, Font J, et al. Martensite Stabilization in a High Temperature Ni-Mn-Ga Alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2005(53): 315–318.
- [24] Khovailo V V, Kainuma R, Abe T, et al. Aging-Induced Complex Transformation Behavior of Martensite in Ni_{57.5}Mn_{17.5}Ga₂₅ Shape Memory Alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2004(51): 13–17.
- [25] Xin Y, Li Y, Chai L, et al. The Effect of Aging on the Ni-Mn-Ga High Temperature Shape Memory Alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2006 (54): 1 139–1 143.
- [26] Wuttig M, Li J, Craciunescu C. A New Ferromagnetic Shape Memory Alloy Systems [J]. *Scripta Materialia*, 2001 (44): 2 393–2 397.
- [27] Chernenko V A, Pons J, Cesari E, et al. Martensitic Transformation in a Ferromagnetic Co-Ni-Ga Single Crystal [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004(378): 357–360.
- [28] Ma Y, Jiang C B, Li Y, et al. Heusler Type CoNiGa Alloys with High Martensitic Transformation Temperature [J]. *Materials Science Forum*, 2007 (546/549): 2 241–2 244.
- [29] Xin Y, Li Y, Chai L, et al. Microstructures and Shape Memory Characteristics of Dual-Phase Co-Ni-Ga High-Temperature Shape Memory Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2010 (58): 3 655–3 663.
- [30] Chernenko V A. Compositional Instability of β -Phase in Ni-Mn-Ga Alloys [J]. *Scripta Materialia*, 1998, 40: 523–527.
- [31] Jiang C B, Muhammad Y, Deng L F, et al. Composition Dependence on the Martensitic Structures of Mn-Rich NiMnGa Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 2 779–2 785.
- [32] Jiang C B, Feng G, Gong S K, et al. Effect of Ni excess on Phase Transformation Temperatures of NiMnGa Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 342: 231–235.
- [32] Jiang C B, Feng G, Gong S K, et al. Effect of Ni excess on phase transformation temperatures of NiMnGa alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 342: 231–235.
- [33] Otsuka K, Ren X. Physical Metallurgy of Ti-Ni Based Shape Memory Alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2005 (50): 511–678.
- [34] Duerig T W, Melton K, Proft J L. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys* [M]. London: Butterworth-Heinemann. 1990 (21): 130.
- [35] Zhang C S, Zhao L C, Duerig T W, et al. Effects of Deformation on the Transformation Hysteresis and Shape Memory Effect in a Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ Alloy [J]. *Scripta Metallurgica Materialia*, 1990 (24): 1 807–1 812.
- [36] Piao M, Miyazaki S, Otsuka K. Mechanism of the as Temperature Increase by Predeformation in Thermoelastic Alloys [J]. *Materials Transactions JIM*, 1992(34): 919–929.
- [37] Yang J H, Simpson J W. Stress-Induced Transformation and Superelasticity in Ni-Ti-Nb Alloys [J]. *Journal De Physics IV*, 1995(5): C8–771–776.
- [38] Piao M, Miyazaki S, Otsuka K. Characteristics of Deformation and Transformation in Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ Shape Memory Alloy [J]. *Materials Transactions JIM*, 1992(33): 346–357.
- [39] Piao M, Miyazaki S, Otsuka K. Effects of Nb Addition of the Microstructure of TiNi Alloys [J]. *Materials Transactions, JIM*, 1992(33): 337–345.
- [40] Zheny Y F, Cai W, Zhang J X, et al. Microstructural Development Inside the Stress Induced Martensite Variant in a Ti-Ni-Nb Shape Memory Alloy [J]. *Acta Materialia*, 2000(48): 1 409–1 425.
- [41] Yang Yazhuo (杨亚卓), Zhao Xinqing (赵新青), Meng Lingjie (孟令杰), et al. 低 Nb 含量 Ni-Ti-Nb 形状记忆合金的组织及相变特征 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2005(41): 627–632.
- [42] Zhao X Q, Yan X M, Yang Y Z, et al. Wide Hysteresis NiTi (Nb) Shape Memory Alloys with Low Nb Content (4.5at. %) [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006 (438/440): 575–578.
- [43] He X M, Rong L J, Yan D S, et al. TiNiNb Wide Hysteresis Shape Memory Alloy with Low Niobium Content [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004(371): 193–197.
- [44] He Xiangming (何向明), Rong Lijian (戎利建), Yan Desheng (闫德胜), et al. 形变对 Ti₄₄Ni₄₇Nb₉ 宽滞后形状记忆合金应力诱发马氏体相变行为的影响 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2004(7): 721–725.
- [45] Van Humbeeck J. Damping Capacity of Thermoelastic Martensite in Shape Memory Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003(355): 58–64.
- [46] Wang Y C, Ludwigson M, Lakes R S. Deformation of Extreme

- Viscoelastic Metals and Composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004 (370): 41–49.
- [47] Song G, Ma N, Li H N, Applications of Shape Memory Alloys in Civil Structures[J]. *Engineering Structures*, 2006(28): 1 266–1 274.
- [48] Wu S K, Lin H C. Damping Characteristics of TiNi Binary and Ternary Shape Memory Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003(355): 72–78.
- [49] Cai W, Meng X L, Zhao L C. Recent Development of TiNi-Based Shape Memory Alloys[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Sciences*, 2005(9): 296–302.
- [50] Xiao Fu (肖 甫), Zhao Xinqing (赵新青), Xu Huibin (徐惠彬), *et al.* (NiTi)_{50–0.5x}Nb 形状记忆合金的阻尼性能及力学性能[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2009(45): 18–24.
- [51] Xiao F, Zhao X Q, Xu H B, Effect of Nb Content on Yield Strength of TiNiNb Alloys in Martensite State[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2009(22): 658–662
- [52] Bao Z Z, Guo S, Xiao F, *et al.* Development of NiTiNb In-Situ Composite with High Damping Capacity and High Yield Strength [J]. *Progress in Natural Science, Materials International*, 2010 (in press).
- [53] Zhong Wending (钟文定). *Ferromagnetism* (铁磁学) [M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [54] Clark A E. Magnetic and Magnetoelastic Properties of Highly Magnetostrictive Rare-Earth-Iron Laves Phase Compounds[C]//The Editorial Committee of This Proceeding. *Proceedings of AIP Conference*. New York: American Institute of Physics, 1974: 1 015–1 029.
- [55] Clark A E, Restorff J B, Wun-Fogle M, *et al.* Magnetostrictive Properties of Fe-Ga Alloys under Larger Compressive Stresses [C]//The Editorial Committee of This Proceeding. *Proceedings of InterMag Conference*. Toronto: 2000 BS–12.
- [56] Yang S, Ren X B, Song X P. Evidence for First-Order Nature of Ferromagnetic Transition in Ni, Fe, Co and CoFe₂O₄[J]. *Physical Review B*, 2008, 78: 174 427.
- [57] Clark A E, Belson H S, Tamagawa N. Huge Magnetocrystalline Anisotropy in Cubic Rare Earth-Fe₂ Compounds [J]. *Physics Letter A*, 1972(42): 160–162.
- [58] Yang S, Bao H X, Zhou C, *et al.* Large Magnetostriction from Morphotropic Phase Boundary in Ferromagnets [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104: 197 201.
- [59] Ma T Y, Jiang C B, Xu H B. Magnetostriction in <110> and <112> Oriented Crystals Tb_{0.36}Dy_{0.64}(Fe_{0.85}Co_{0.15})₂[J]. *Applied Physics Letter*, 2005, 86: 162 505.
- [60] Clark A E, Hathaway K B, Wun-Fogle M, *et al.* Extraordinary Magnetoelasticity and Lattice Softening in bcc Fe-Ga Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(10): 8 621–8 623.
- [61] Ikeda O, Kainuma R, Ohnuma I, *et al.* Phase Equilibria and Stability of Ordered b. c. c. Phases in the Fe-rich Portion of the Fe-Ga System [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002 (347): 198–205.
- [62] Srisukhumbowornchai N, Guruswamy S. Influence of Ordering on the Magnetostriction of Fe-27.5at.% Ga Alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002(92): 5 371–5 379.
- [63] Clark A E, Wun-Fogle M, Restorff J B, *et al.* Effect of Quenching on the Magnetostriction of Fe_{1-x}Ga_x (0.13 < x < 0.21) [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2001, 37(4): 2 678–2 680.
- [64] Lograsso T A, Ross A R, Schlager D L, *et al.* Structural Transformations in Quenched Fe-Ga Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003(350): 95–101.
- [65] Wu R Q. Origin of Large Magnetostriction in Fe-Ga Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(10): 7 358–7 360.
- [66] Khachatryan A G, Viehland D. Structurally Heterogeneous Model of Extrinsic Magnetostriction for Fe-Ga and Similar Magnetic Alloys; Part I. Decomposition and Confined Displacive Transformation [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007(38): 2 308–2 316.
- [67] Khachatryan A G, Viehland D. Structurally Heterogeneous Model of Extrinsic Magnetostriction for Fe-Ga and Similar Magnetic Alloys; Part II. Giant Magnetostriction and Elastic Softening [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007 (38): 2 317–2 328.
- [68] Huang M L, Lograsso T A, Clark A E, *et al.* Effect of Interstitial Additions on Magnetostriction in Fe-Ga Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008(103): 07B314.
- [69] Gong Yan (龚 彦), Jiang Chengbao (蒋成保), Xu Huibin (徐惠彬). 硼添加对 Fe-Ga 合金相结构和磁致伸缩的影响 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2006(08): 830–834.
- [70] Summers E M, Lograsso T A, Wun-Fogle M. Magnetostriction of Binary and Ternary Fe-Ga Alloys [J]. *Journal of Material Science*, 2007(42): 9 582–9 594.
- [71] Liu J H, Wang Z B, Jiang C B, *et al.* Magnetostriction under High Prestress in Fe₈₁Ga₁₉ Crystal[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010(108): 033 913.
- [72] Guo H B, Kuroda S, Murakami H. Microstructures and Properties of Plasma-Sprayed Segmented Thermal Barrier Coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006 89(4): 1 432–1 439.
- [73] Cao X Q, Vassen R, Stoeber D, Ceramic Materials for Material Coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(1): 1–10.
- [74] Xu Huibin (徐惠彬), Gong Shengkai (宫声凯), Liu Fushun (刘福顺). 航空发动机热障涂层材料体系研究[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica* (航空学报), 2000, 21(1): 7–12.
- [75] Sakuma T. Development of Domain Structure Associated with the Diffusionless Cubic-to-Tetragonal Transition in ZrO₂-Y₂O₃ Alloys

- [J]. *Journal of Materials Science*, 1987 22 (12): 4 470 - 4 475.
- [76] Chaim R, Rühle M, Heuer A H. Microstructural Evolution in a ZrO_2 -12 wt% Y_2O_3 Ceramic[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1985, 68(8): 427 - 431.
- [77] Guo H B, Vaßen R, Stöver D. Thermophysical Properties and Thermal Cycling Behavior of Plasma Sprayed Thick Thermal Barrier Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005 192 (1): 48 - 56.
- [78] Rebollo N R, Fabrichnaya O, Levi C G. Phase Stability of Y + Gd Co-Doped Zirconia [J]. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 2003 94(3): 163 - 170.
- [79] Guo H B, Murakami H, Kuroda S. Thermal Cycling behavior of Plasma Sprayed Segmented Thermal Barrier Coatings[J]. *Materials Transactions*, 2006 47(2): 306 - 309.
- [80] Wei Q L, Guo H B, S Gong K, et al. Novel Microstructure of EB-PVD Double Ceramic Layered Thermal Barrier Coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2008 516 (16): 5 736 - 5 739.
- [81] Ji Xiaojuan(冀晓娟), Gong Shengkai(宫声凯), Xu Huibin(徐惠彬), et al. 添加稀土元素对热障涂层 YSZ 陶瓷层晶格畸变的影响[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报), 2007, 28(1): 196 - 200.

“第一届中国国际新材料产业博览会”在哈尔滨召开

由工业和信息化部与黑龙江省人民政府共同主办的第一届中国国际新材料产业博览会 2011 年 9 月 6 日在哈尔滨市国际会展体育中心开幕。

开幕式由工信部副部长苏波主持, 工信部部长苗圩、黑龙江省长王宪魁分别致辞。国家发改委、财政部、国资委、中科院、工程院、黑龙江省委省政府及有关地方负责同志出席了开幕式。中共中央政治局委员、国务院副总理张德江出席开幕式并认真观看了博览会的实物和图片展出, 听取了参展省市及企业关于新材料产业发展现状介绍及未来规划目标。

据官方统计, 本届博览会共有 915 家单位参展, 其中外商企业 53 户、央企 18 户、地方企业 761 户、大专院校 30 所、科研院所 25 个, 工业园区等单位 28 家。参展厂商分为 6 大类, 152 种展品。其中, 金属功能材料 160 家, 39 种展品; 金属结构材料 118 家, 20 种展品; 高分子材料 189 家, 32 种展品; 无机非金属材料 184 家, 33 种展品; 高性能复合材料 75 家, 17 种展品; 前沿新材料 40 家, 11 种展品。本届博览会各大专院校、科研院所和新材料行业专家提供新材料科研成果共 336 项。其中, 30 所大专院校 172 项、25 家科研院所 110 项、18 位新材料专家 54 项。

博览会同期还举办了新材料产业发展院士报告会、新材料产业“十二五”发展规划解读、现代铝工业发明 125 周年回顾与展望、高校科研成果发布会、中国有色金属新材料产业峰会、稀土新材料研讨会、中国钢铁新材料发展研讨会、新型节能环保技术交流会、电子材料战略性新兴产业功能陶瓷技术市场交流会、化工新材料发展交流会、新材料协会经验交流会等 11 项系列主题活动。

为期 3 天的第一届中国国际新材料产业博览会圆满结束, 据官方发布, 本届新博会共吸引了来自海内外的 4 万多名专业观众, 累计合同交易额突破百亿元。

苗圩部长指出, 新材料是我国七大战略性新兴产业之一, 是支撑整个战略性新兴产业发展, 促进传统产业转型升级, 保障国家重大工程建设的关键。党中央、国务院高度重视战略性新兴产业发展, 进行了全面部署, 提出了明确要求。新材料产业发展要遵循以下五原则: 一是坚持市场导向。紧紧围绕国民经济和社会发展重大需求, 充分发挥市场配置资源的基础性作用, 加强规划政策引导和体制机制创新, 加大新材料推广应用和市场培育。二是强化创新驱动。加大原始创新、集成创新和引进消化吸收再创新力度, 充分利用全球创新资源, 努力突破制约新材料发展的核心技术和关键装备, 着力提高新材料自主创新能力。三是突出发展重点。加快发展科技含量高、产业基础好、市场潜力大的关键新材料, 选择最有可能率先突破和做大做强领域予以重点推进, 支持有条件的地区率先发展。四是加强协调推进。坚持产学研用一体化发展和军民融合式发展, 加强与下游产业相衔接, 在原材料工业改造提升中不断催生新材料, 带动材料工业升级换代。五是注重节能环保。高度重视新材料研发、制备和使用全过程的环境友好性, 走低碳环保、节能高效、循环安全的可持续发展道路。

按照国务院的部署安排, 工信部会同有关部门着手编制的《新材料产业“十二五”发展规划》即将发布实施。在政府的高度重视及促进下, 我国新材料产业的发展必将迎来新的发展机遇。

(本刊通讯员)