

# NiMnIn 基磁致形状记忆合金晶体学研究进展

闫海乐, 黄晓明, 杨 波, 李宗宾, 赵 骧, 左 良

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** NiMnIn 基合金是一类新型磁控功能材料, 具有优异的磁致形状记忆效应和磁热效应等。该合金磁控性能来源于磁场诱发的逆马氏体相变, 即从弱磁性马氏体转变为铁磁性奥氏体。奥氏体和马氏体的晶体结构、马氏体微观组织晶体学特征、马氏体相变取向关系等晶体学知识, 对于深入理解和优化该合金多功能磁控行为具有重要的指导意义。基于近年来在 NiMnIn 基磁致形状记忆合金晶体学研究方面取得的主要进展, 围绕奥氏体和 6M 调制马氏体晶体结构特征、6M 调制马氏体微观组织的晶体学特征及其形成机制、马氏体相变晶体学取向关系、马氏体相变转变路径、6M 调制马氏体在外加载荷下的变体重排行为及其机制 5 个方面展开讨论。最后, 对 NiMnIn 基磁致形状记忆合金晶体学研究存在的主要问题和发展趋势进行了总结和展望。

**关键词:** NiMnIn; 磁致形状记忆合金; 调制马氏体; 马氏体相变; 变体选择; 相变取向关系; 晶体学

**中图分类号:** TG146; TM271 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)12-0996-11

## Research Progress on Crystallography of NiMnIn Magnetic Shape Memory Alloy

YAN Haile, HUANG Xiaoming, YANG Bo, LI Zongbin, ZHAO Xiang, ZUO Liang

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** NiMnIn alloy is a kind of new magnetic-controlled intelligent materials, which has excellent magnetic shape memory effect and magnetocaloric effect. Its magnetoresponsive functional behaviors are originated from reverse martensitic phase transformation induced by magnetic field. In the process, there exists the transformation from weak-magnetic martensite to ferromagnetic austenite. Thus, researches on crystal structures of austenite and martensite, crystallographic characters of martensite microstructure, and orientation relationship in martensitic phase transformation are helpful to understand and optimize the magnetoresponsive functional behaviors of NiMnIn alloy. Based on the research progress on crystallography of NiMnIn magnetic shape memory alloy, the five main contents were reviewed in this study. They can be concluded as crystal structures of austenite and 6M modulated martensite, crystallographic characters and formation mechanism of microstructure in 6M modulated martensite, orientation relationship in austenite-martensite phase transformation, transformation path of 6M martensitic phase transformation, rearrangement behavior and mechanism of martensite variants under external mechanical loading, respectively. Finally, the existing problems and development trend on crystallography study of NiMnIn alloy were summarized and prospected.

**Key words:** NiMnIn; magnetic shape memory alloy; modulated martensite; martensitic phase transformation; variant selection; orientation relationship in phase transformation; crystallography

## 1 前 言

Heusler 型 NiMnIn 基合金是当前国内外备受关注且

被竞相研发的一类新型磁控智能材料。这类合金在降温过程中会发生一级磁-结构转变, 即由铁磁性奥氏体转变为反铁磁或弱磁性马氏体。由于两相之间存在大的磁化强度差异  $\Delta M$  (在 5 T 磁场下约 100 emu/g), 外加磁场时在塞曼能差驱动下可诱发逆马氏体相变(磁场稳定高磁性相), 进而使该合金产生磁致形状记忆和磁热等多功能磁控行为<sup>[1-13]</sup>。这些优异性能的存在使得 NiMnIn 基合金在智能传感驱动以及磁制冷等领域具有广阔的应用前景。

NiMnIn 基合金优异的多功能磁控行为来源于磁场诱

收稿日期: 2021-01-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51801020); 中央高校基本科研业务费资助项目(N2002021, N2002005)

第一作者: 闫海乐, 男, 1988 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: yanhaile@mail.neu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202101025



发的逆马氏体相变,与奥氏体和马氏体晶体结构、马氏体微观组织特征以及相变晶体学特征密切相关。因此,精确解析 NiMnIn 基合金奥氏体和马氏体的晶体结构特征,揭示马氏体微观组织的形成机制,阐明马氏体相变的晶体学路径,对于深入研究和优化该合金磁控性能具有重要的指导意义。

本文旨在回顾近年来 NiMnIn 基磁致形状记忆合金晶体学研究方面取得的主要进展,主要包括以下 5 个方面:① NiMnIn 基合金奥氏体和 6M 调制马氏体晶体结构特征<sup>[14, 15]</sup>;② 6M 调制马氏体微观组织晶体学特征及其形成机制<sup>[16-18]</sup>;③ 马氏体相变晶体学取向关系<sup>[19]</sup>;④ 马氏体相变转变路径<sup>[19]</sup>;⑤ 外加载荷下 6M 调制马氏体变体重排行为和机制<sup>[17]</sup>。此外,还对 NiMnIn 基磁致形状记忆合金晶体学研究方面存在的主要问题和发展趋势进行了总结和展望。

## 2 晶体结构

晶体结构是晶体材料的基本信息之一,晶体结构解析往往是认识和理解材料性能的第一步。自从 NiMnIn 基合金被报道以来,研究人员就采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、中子衍射以及选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)等多种技术对其奥氏体和马氏体的晶体结构特征进行了大量的研究<sup>[8, 20, 21]</sup>。

### 2.1 奥氏体

#### 2.1.1 当量比 Ni<sub>2</sub>MnIn 合金

Ni<sub>2</sub>MnIn 合金属于 Heusler 型合金,其奥氏体具有 2:1:1 型全 Heusler 合金典型的晶体结构,即高度有序的 Cu<sub>2</sub>MnAl 型立方 L<sub>21</sub> 晶体结构。图 1 所示为 Ni<sub>2</sub>MnIn 合金奥氏体的 XRD 图谱及其对应的 L<sub>21</sub> 晶体结构示意图。其中,(111)和(002)为由于原子有序占位产生的典型超晶格卫星衍射峰。该晶体结构空间群为  $Fm\bar{3}m$ (空间

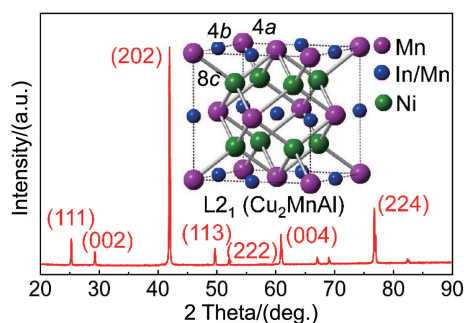


图 1 Ni<sub>2</sub>MnIn 合金奥氏体的 X 射线衍射(XRD)图谱,插图为其 L<sub>21</sub> 晶胞结构示意图

Fig. 1 XRD pattern of austenite to Ni<sub>2</sub>MnIn alloy, and the inset representing its crystal structure of L<sub>21</sub>

群号: 225),其中 Ni 原子占据 8c(0.25, 0.25, 0.25)位置, Mn 原子和 In 原子分别占据 4a(0, 0, 0)和 4b(0.50, 0.50, 0.50)位置。

从晶体学对称性角度, Ni<sub>2</sub>MnIn 合金奥氏体属于面心立方(face centered cubic, FCC)结构,其 XRD、中子射线及电子衍射的消光规律均符合 FCC 结构特征,即晶面指数(hkl)为奇数和偶数混合的晶面族消光。但是,从原子堆垛方式,该结构更接近于体心立方(body centered cubic, BCC)结构。如果完全破坏 L<sub>21</sub> 晶体结构中各组元的有序排布,使不同元素随机占据 4a、4b 和 8c 原子位置,该结构则转变为 BCC 晶体结构。L<sub>21</sub> 晶体结构与原子排列相关的结构特征,例如原子密排面(110)、密排方向[111]、四面体和八面体间隙大小、声子软模矢量等,均与 BCC 晶体结构相同。因此,文献中有时也将 L<sub>21</sub> 晶体结构称为类 BCC(BCC-like)或有序 BCC(ordered-BCC)结构。

#### 2.1.2 Mn 富裕 NiMnIn 基合金

如前文所述, NiMnIn 基合金优异的磁控性能源自于逆马氏体相变过程中伴随的磁化强度显著差异,即从反铁磁性马氏体转变为铁磁性奥氏体。因此,构筑晶格中反铁磁交换作用对于该合金的磁控性能至关重要。研究表明, NiMn 基合金中反铁磁性主要来源于 L<sub>21</sub> 晶格内 4a 和 4b 原子位置的 Mn-Mn 相互作用<sup>[22]</sup>。要获得稳定的反铁磁交换作用,就需要 4a 和 4b 原子位置均存在 Mn 原子,这就要求合金中 Mn 含量(原子数百分数)大于 25%。这可能就是磁控性能优异的 NiMn 基合金往往存在于富 Mn 合金体系里的原因。因此,探究富 Mn 的 NiMn 基合金体系中 Mn 原子在 L<sub>21</sub> 晶格内的占位细节,对于理解该合金的磁控性能具有重要的指导意义。

目前,对于 Mn 富裕的 Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1+x</sub>In<sub>1-x</sub>(0≤x≤1)合金,利用 Rietveld 全谱拟合技术只能得到富裕 Mn 原子和 In 原子混合占据 4b 原子位置,得不到更多细节信息。鉴于此,研究者利用第一性原理计算方法对富裕 Mn 原子和 In 原子在 4b 原子位置的相对分布情况进行了进一步研究<sup>[14]</sup>。通过构建富裕 Mn 原子不同聚集程度的结构模型计算形成能发现,富裕 Mn 原子趋向平均分布于 4b 原子位置而非聚集分布。这一结果为理解 Mn 富裕 NiMnIn 基合金的磁控性能提供了参考。

### 2.2 马氏体

#### 2.2.1 非调制马氏体

随着 In 含量的变化,富 Mn 的 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>In<sub>x</sub>(0≤x≤25)合金存在两种类型马氏体结构,即非调制马氏体结构(non-modulated martensite, NM)和调制马氏体结构(modulated martensite)。经 XRD 研究表明, NM 结构存在于 In



含量较低的合金中( $x \leq 10$ )。在该系列合金中,由于替代 Mn 原子的 In 原子含量相对较少,其马氏体结构依旧维持 NiMn 合金的马氏体结构,即四方  $L1_0$  结构。图 2 为 NiMnIn 基合金典型 NM 结构的 XRD 图谱及其  $L1_0$  晶胞结构示意图。该结构空间群为  $P4/mmm$ , 原子占位方式为: Ni 原子占据  $2e(0, 0.50, 0.50)$  位置、Mn 和 In 原子占据  $1a(0, 0, 0)$  和  $1c(0.50, 0.50, 0)$  位置。需要指出的是,研究者有时也采用“双  $L1_0$ ”(double  $L1_0$ ) 晶胞来描述 NiMn 基合金的 NM 晶体结构。在该情况下,晶胞空间群、原子占位信息及衍射峰的标定均需要做出相应调整<sup>[23]</sup>。

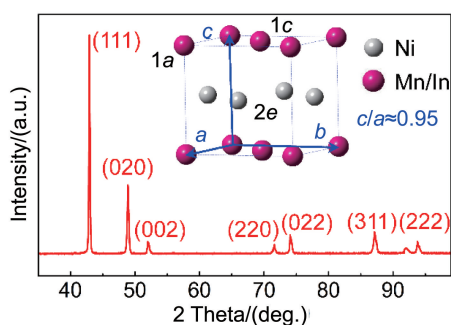


图 2 NiMnIn 基合金的非调制马氏体结构 XRD 图谱, 插图为其  $L1_0$  晶胞结构示意图

Fig. 2 XRD pattern of non-modulated martensite structure to NiMnIn alloy, and the inset representing its crystal structure of  $L1_0$

### 2.2.2 调制马氏体

对于  $Ni(Co)Mn_{50-x}In_x$  合金,随着 In 含量的增加, NiMn 合金马氏体晶格结构逐渐被破坏,从  $L1_0$  晶体结构逐渐转变为调制晶体结构。与奥氏体简单立方结构和非调制马氏体四方结构不同, NiMnIn 基合金调制马氏体具有复杂的层状调制晶体结构。图 3 所示为 NiMnIn 基合金的典型调制马氏体 XRD 图谱和 SAED 花样。与图 1 和图 2 对比可知,调制马氏体的衍射峰较为复杂,晶面指数标定基于 6M 超晶胞模型,黑色标记晶面指数为正常晶面衍射峰,蓝色标记晶面指数为结构周期性调制引起的卫星衍射峰。卫星衍射峰采用四指数 ( $hklm$ ) 进行标定,其物理含义为 ( $hkl$ ) 晶面的第  $m$  阶卫星衍射峰。此外, NiMnIn 基合金的马氏体相变对材料状态非常敏感。对于粉末样品,由于其具有大的比表面积,马氏体相变会受到部分抑制。因此, NiMnIn 基合金调制马氏体粉末样品衍射图谱中往往能够观察到残余奥氏体的衍射峰(红色标识晶面指数)。

大量研究结果表明, NiMnIn 基合金的优异磁控性能与其调制马氏体的晶体结构紧密相关。因此,精确解析调制马氏体的晶体结构对于理解和优化 NiMnIn 基合金的磁控性能十分重要。自 NiMnIn 基合金被发现伊始,研究者便采用单晶衍射图谱卫星衍射斑点数目标定法和多晶

衍射图谱对比法等多种方法,对多种成分 NiMnIn 基合金的晶体结构进行了研究<sup>[8, 20, 21]</sup>。这些工作为 NiMnIn 基合金的发展做出了重要贡献。但是,由于调制晶体结构的复杂性, NiMnIn 基合金调制马氏体的精确晶体结构信息长期处于未知状态,包括公度性或非公度性、晶体结构调制矢量大小与方向、原子位置调制信息等。这一现状严重阻碍了电子结构及磁结构等计算模拟工作的开展,制约了对 NiMnIn 基合金马氏体相变过程及磁控性能机理的理论研究。

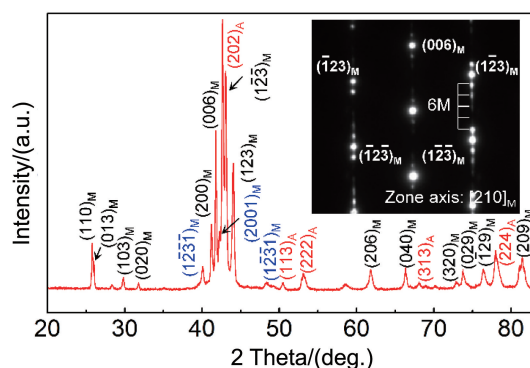


图 3 NiMnIn 基合金的典型 6M 调制马氏体 XRD 图谱, 插图为其  $[210]_M$  晶带轴的选区电子衍射 (SAED) 花样

Fig. 3 XRD pattern of 6M modulated martensite to NiMnIn alloy, and the inset representing its SAED pattern along  $[210]_M$  axis

基于原子位移调制波矢量  $q$  系数的有理或无理数,调制晶体结构可分为公度和非公度两种类型。从本质上讲,公度结构属于周期性晶体结构,在三维空间可以用超结构进行精确描述。与此相反,非公度结构属于非周期性晶体结构,类似于准晶和复合晶体,在三维空间不能用单胞或超晶胞精确描述。目前,对调制晶体结构的描述主要存在两种方法:一种为超晶胞方法(纳米孪生模型)<sup>[24]</sup>,另一种则为超空间理论<sup>[25]</sup>。前者由于预设三维空间超晶胞的限制,仅适用于公度调制晶体结构,不能描述不具备三维平移周期性的非公度调制晶体结构;而后者由于调制波矢量  $q$  的引入,可以在同一理论框架里精确地描述公度和非公度晶体结构,并利用波形谐波函数精确描述原子位置调制,逐渐发展成为解析调制晶体结构最有效的方法。图 4 展示了超空间理论的基本思想<sup>[26]</sup>,即通过增加空间维度  $x_4$ ,可将三维空间  $R_3$  非周期结构  $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$  和  $P_4$  转变为  $(3+1)$  维空间弧线所示的周期性结构  $P_1'$ 、 $P_2'$ 、 $P_3'$  和  $P_4'$ 。因此,可在高维度空间建立周期性晶体结构的单胞,并采用 Rietveld 拟合方法对其进行精确求解。

基于高分辨中子衍射和高能 XRD 技术,研究者采用  $(3+1)$  维超空间理论,以富 Mn 的  $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$  合金作为



研究对象,利用 Rietveld 全谱拟合方法对该合金的调制马氏体晶体结构进行了精确解析<sup>[14]</sup>。具体过程如下:① 构建调制马氏体平均晶体结构模型(忽略原子位置调制),利用奥氏体晶体结构信息结合 Bain 畸变理论和马氏体相变衍射峰分裂特征,对合金调制马氏体平均晶体结构的空群、晶格常数和原子占位信息进行解析;② 确定原子位移调制波矢量  $q$  (代表调制周期性),利用卫星衍射峰及其对应主衍射峰的峰位和相对强度对  $q$  进行确定;③ 对原子位置调制函数系数等参数进行精修,利用同步辐射高能 XRD 图谱,采用基于 (3+1) 维超空间理论的 Rietveld 全谱拟合方法对合金调制马氏体的晶体结构信息进行精修;④ 对解析得到的晶体结构信息进行实验验证;⑤ 构建三维空间超结构模型,由于对材料进行深入理论和实验研究强烈依赖于三维空间的晶体结构信息,故研究者对解析得到的合金非公度调制马氏体晶体结构进行三维空间周期性近似,并构建三维空间超结构模型。

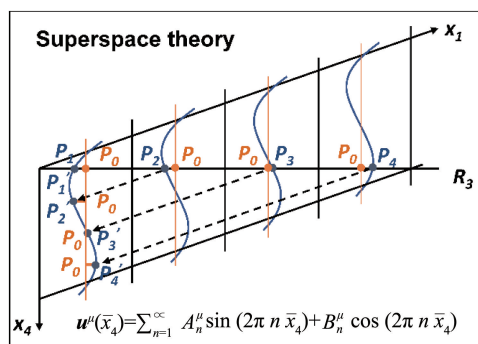


图 4 (3+1) 维超空间理论示意图(通过增加空间维度  $x_4$ , 可将三维空间  $R_3$  内非周期结构  $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$ 、 $P_4$  转变为 (3+1) 维空间弧线所示的周期性结构  $P_1'$ 、 $P_2'$ 、 $P_3'$  和  $P_4'$ )<sup>[26]</sup>

Fig. 4 Theoretical illustration of (3+1) D superspace group (aperiodic structure in 3D space of  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  and  $P_4$  can transform to periodic structure in (3+1) D space of  $P_1'$ ,  $P_2'$ ,  $P_3'$  and  $P_4'$ )<sup>[26]</sup>

解析发现,所研究合金调制马氏体具有单斜 6M 调制晶体结构,空间群为  $I2/m(\alpha 0 \gamma)00$ , 平均晶体结构的晶格参数  $a=4.3919(4) \text{ \AA}$ ,  $b=5.6202(1) \text{ \AA}$ ,  $c=4.3315(7) \text{ \AA}$ , 调制波矢量  $q=0.343(7) c^*$ <sup>[14]</sup>。由于调制波矢量  $q$  系数为无理数,故该结构应该属于非公度结构。考虑到调制波矢量可描述为  $q=1/3(1+\delta)c^*$ , 其中  $\delta(0.0104)$  代表非公度性,且为一个较小的数。因此,可以使用包含 3 个平均晶体结构的晶胞沿  $c$  轴方向排列的超结构模型近似地描述 6M 非公度晶体结构,如图 5 所示<sup>[26]</sup>。该结构空间群为  $P2/m$ , 晶格常数为  $a=4.3919(4) \text{ \AA}$ 、 $b=5.6202(1) \text{ \AA}$ 、 $c=12.9947(1) \text{ \AA}$  和  $\beta=93.0440(1)^\circ$ , 具体原子占位信

息见文献[14]。由图 5 可知,该超结构模型中原子层的拖曳特征与  $(2\bar{1})_2$  的 Zhdanov 序列相似。此外,研究者采用电子背散射衍射 (electron backscattering diffraction, EBSD) 菊池花样标定和 SAED 花样模拟技术,对该超结构模型进行了实验验证,结果如图 6 所示<sup>[14]</sup>。无论对于主衍射条带还是卫星衍射条带(白色虚线所示),采用该超结构模型都可以很好地进行标定,而且模拟的电子衍射花样与实验结果(图 3)也很好地进行吻合。

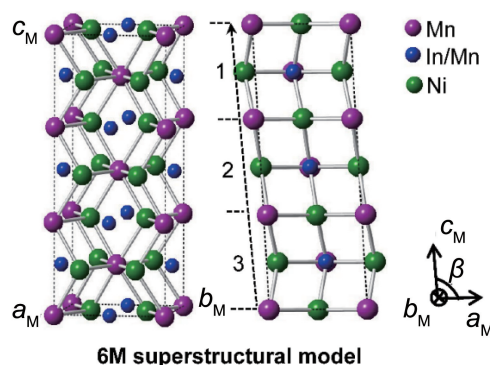


图 5 NiMnIn 合金的 6M 超结构模型<sup>[26]</sup>

Fig. 5 Structural illustration of 6M superstructural model to NiMnIn alloy<sup>[26]</sup>

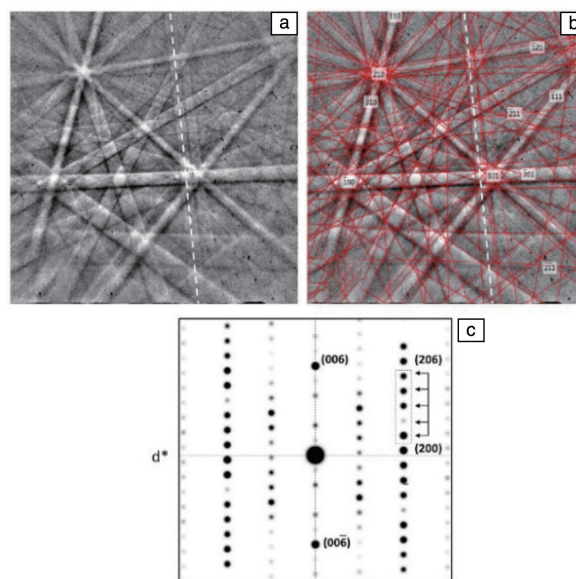


图 6 NiMnIn 基合金 6M 调制马氏体的电子背散射衍射 (EBSD) 菊池花样(a)及其拟合结果(b), 以及计算的单晶透射电子衍射花样(c)<sup>[14]</sup>

Fig. 6 Measured (a) and simulated (b) EBSD Kikuchi patterns of 6M modulated martensite to NiMnIn alloy, and calculated transmission electron diffraction pattern of single crystal (c)<sup>[14]</sup>

最近,借助于同步辐射和中子衍射技术,采用 (3+1) 维超空间理论,Devi 等<sup>[15]</sup>证实了  $Ni_2Mn_{1.4}In_{0.6}$  合



金具有 6M 非公度结构。NiMn 基合金的调制马氏体类型对外界应力和材料状态都非常敏感。基于透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM), 研究者在 NiMnIn 基合金中也观察到了 5M、7M、8M 调制马氏体的卫星衍射峰特征<sup>[8, 9, 20, 21, 27, 28]</sup>。但是, 迄今为止, 采用基于无应力粉末样品的中子或高能 XRD 解析方法在不同成分的 Ni(Co)MnIn 基合金中只观察到了 6M 调制马氏体的存在。

### 3 微观组织

除了晶体结构, 材料的力学和物理特性也与其微观组织特征密切相关。系统表征不同尺度材料微观组织的形貌和晶体学特征, 对于理解和优化材料性能至关重要。不同于表面形貌特征, 微观组织的晶体学特征相对较难获得。基于扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 的 EBSD 技术是近年来逐渐发展成熟的一种介观尺度微观组织表征技术。该技术最大优势是能够同时获取材料形貌与晶体学取向特征, 从而全面、立体地反映出材料的组织结构特征。EBSD 技术的基本原理是将实验获取的菊池花样, 与根据晶体结构信息计算的不同晶体学取向的电子衍射花样进行对比, 从而得到材料的晶体学取向信息。因此, 精确的晶体结构信息对于 EBSD 实验结果的可信度至关重要。目前, 研究者采用超空间理论已经精确解析了 NiMnIn 基合金调制马氏体晶体结构, 并构建了三维空间的超结构模型, 为基于 EBSD 技术进行调制马氏体微观组织的晶体学特征分析奠定了坚实基础。

图 7a 所示为采用 EBSD 技术表征得到的 NiMnIn 基多晶合金 6M 调制马氏体在无应力状态下相变所得到的微观组织的晶体学取向分布图, 黑色粗实线代表初始奥氏体晶界。由图 7a 可知, 6M 调制马氏体呈板条状, 且自发形成自协调马氏体变体团。每个变体团内部包含 4 种马氏体变体。大量研究表明, 每个初始奥氏体晶粒内部最多能够形成 6 种晶体学取向独立的马氏体变体团, 如

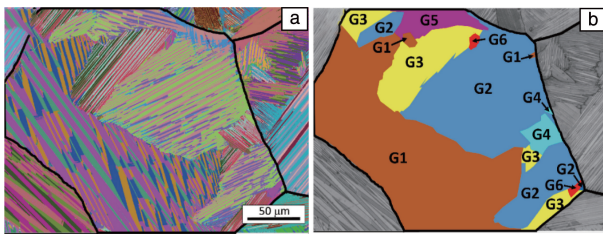


图 7 NiMnIn 基多晶合金 6M 调制马氏体的微观组织晶体学取向分布图 (a) 和变体团分布图 (b) (黑色粗实线代表初始奥氏体晶界, G1~G6 代表晶体学取向独立的 6 种马氏体变体团)<sup>[19]</sup>

Fig. 7 Orientation (a) and variant organizations (b) distribution map of 6M modulated martensite to NiMnIn polycrystal alloy (black line representing the grain boundary of primary austenite, and G1~G6 indicating six variant organizations with independent orientation)<sup>[19]</sup>

图 7b 所示。因此, 一个初始奥氏体晶粒内部最多能够形成 24 种马氏体变体<sup>[19]</sup>。

图 8a 给出了典型 NiMnIn 基合金 6M 调制马氏体微观组织的 EBSD 取向分布图。通过计算不同变体之间的取向差发现, 每个变体团内部的 4 种马氏体变体 (A, B, C 和 D) 之间互为孪生关系, 且一共存在 3 种孪生关系, 即 I 型 (A : C 和 B : D)、II 型 (A : B 和 C : D) 和复合型 (A : D 和 B : C) 孪生关系, 孪生类型的计算方式详见文献<sup>[29]</sup>。基于 I 型和复合型孪生关系的孪生平

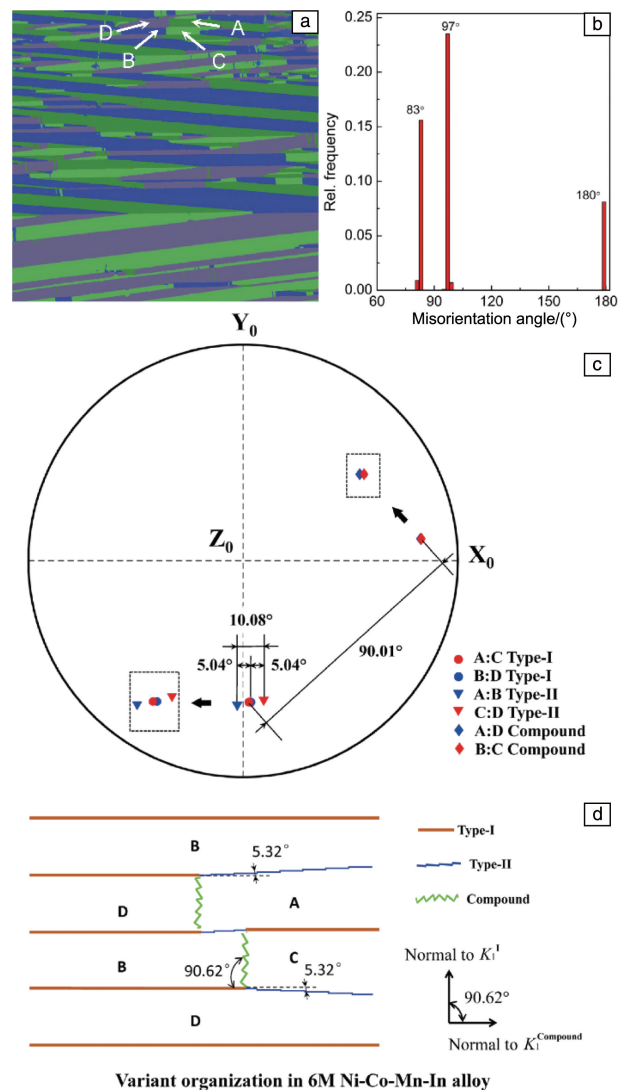


图 8 NiMnIn 基合金 6M 调制马氏体变体团<sup>[16]</sup>: (a) 取向分布图, (b) 晶体学取向差, (c) 不同孪生面  $K_1$  极射赤面投影图, (d) 不同变体团示意图

Fig. 8 Variant organization of 6M modulated martensite to NiMnIn alloy<sup>[16]</sup>: (a) orientation distribution micrograph, (b) misorientation angle distribution, (c) pole figure of  $K_1$  to different twinning relationships, (d) illustration of different variant organizations



面  $K_1$  和 II 型孪生关系的孪生方向  $\eta_1$ , 研究者确定了不同孪生系统的孪生要素, 分别为孪生面  $K_1$ 、共轭孪生面  $K_2$ 、孪生方向  $\eta_1$ 、共轭孪生方向  $\eta_2$ 、孪生剪切量  $s$  和剪切平面  $P$ , 如表 1 所示。I 型和 II 型孪生关系具有相同的孪生剪切量 (0.27), 其数值比复合型孪生关系的孪生剪切量 (0.03) 高一个数量级。通过取向差计算发现, NiMnIn 基合金 6M 调制马氏体中 I 型、II 型和复合型孪生关系对应的角轴对  $\omega/d$  分别为  $82.4^\circ/\langle 301 \rangle_M$ 、 $97.6^\circ/\langle 103 \rangle_M$  法线和  $180.0^\circ/\langle 301 \rangle_M$ , 如表 1 和图 8b 所示<sup>[16]</sup>。由此, 人们可以非常方便地根据 EBSD 取向信息判断孪晶类型。随着合金成分的变化, NiMnIn 基合金调制马氏体的晶格参数会有些许改变, 并导致最小旋转角度  $\omega$  以及孪生剪切量  $s$  的微小变化, 整体影响不大。

表 1 NiMnIn 基合金 6M 调制马氏体中不同孪生关系的孪生要素<sup>[16]</sup>

Table 1 Twinning elements of different twinning relationships in 6M modulated martensite of NiMnIn alloy<sup>[16]</sup>

Twinning elements	Type-I A : C, B : D	Type-II A : B, C : D	Compound A : D, B : C
$K_1$	$\{1\ 2\ \bar{3}\}_M$	$\{1.13\ 2\ 2.60\}_M$	$\{103\}_M$
$K_2$	$\{\bar{1}.13\ 2\ 2.60\}_M$	$\{\bar{1}\ 2\ 3\}_M$	$\{\bar{1}03\}_M$
$\eta_1$	$\langle 3.34\ \bar{3}\ 0.88 \rangle_M$	$\langle \bar{3}\ \bar{3}\ 1 \rangle_M$	$\langle \bar{3}01 \rangle_M$
$\eta_2$	$\langle \bar{3}\ \bar{3}\ \bar{1} \rangle_M$	$\langle 3.34\ \bar{3}\ 0.88 \rangle_M$	$\langle 301 \rangle_M$
$P$	$\{1\ 0.12\ 3.36\}_M$	$\{1\ 0.12\ 3.36\}_M$	$\{010\}_M$
$s$	0.27	0.27	0.03
$\omega/d$	$82.4^\circ/\langle 301 \rangle_M$	$97.6^\circ/\text{normal of } \{103\}_M$	$180.0^\circ/\langle \bar{3}01 \rangle_M$

利用间接双迹线法计算发现<sup>[30]</sup>, 变体团内部不同马氏体变体的界面与其对应孪生关系的孪生面  $K_1$  一致, 即不同变体之间的物理界面均为其孪生面  $K_1$ 。图 8c 为不同马氏体变体孪生面  $K_1$  的极射赤面投影图, 变体团内部分别存在一种取向的 I 型和复合型孪晶变体界面, 并且这两种界面近似垂直。但是, 变体团内部却存在两种不同取向的 II 型孪晶变体界面, 这两种 II 型孪晶变体界面与 I 型孪晶变体界面均存在约  $5^\circ$  的偏差, 如图 8d 所示。

采用高分辨 TEM 技术, 研究者对 NiMnIn 基合金中不同马氏体变体之间的物理界面进行了原子尺度表征<sup>[17]</sup>, 如图 9 所示。研究发现, 在原子尺度上 I 型孪晶变体对之间为平直界面 (图 9a), II 型孪晶变体对之间为“台阶”型界面 (图 9b)。因此, 尽管 I 型和 II 型孪生系统具有相同的孪生剪切量 (表 1), 但由于其界面结构不同, 这两种孪生系统应当具有不同的应力响应行为。对于复合孪生, 尽管其孪生面为有理数  $(103)_M$ , 但变体之间也具有“台阶”型界面 (图 9c)。相较于 II 型孪晶变体界面,

复合孪晶变体界面的“台阶”幅度较大, 且呈现不规则分布特征。

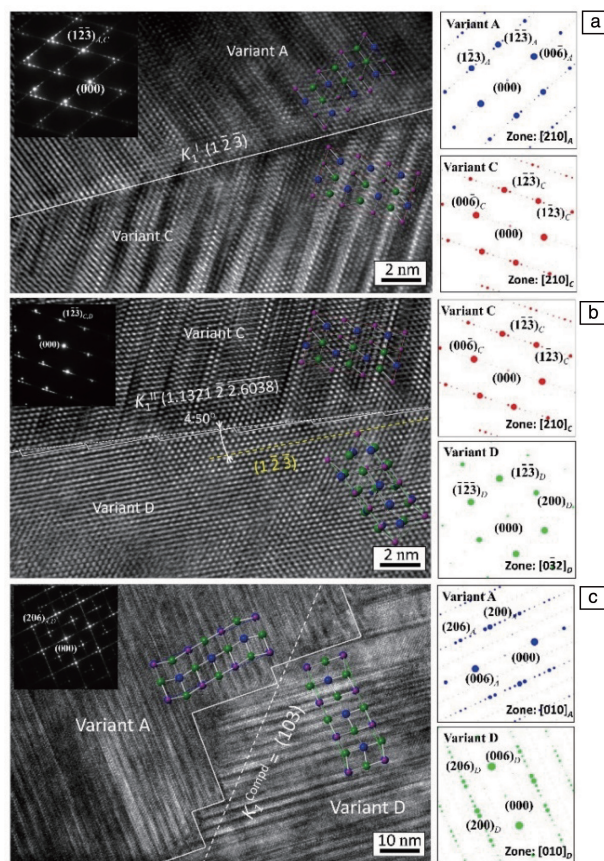


图 9 NiMnIn 基合金中 6M 调制马氏体不同孪晶变体间的界面特征<sup>[17]</sup>: (a) I 型, (b) II 型, (c) 复合型

Fig. 9 Interface structures of different twinning variants in 6M modulated martensite of NiMnIn alloy<sup>[17]</sup>: (a) type-I, (b) type-II, (c) compound

## 4 马氏体相变晶体学

NiMnIn 基合金的多功能磁控性能与其磁场诱发逆马氏体相变行为密切相关。因此, NiMnIn 基合金马氏体相变晶体学特征, 包括相变取向关系、相变转变晶体学路径等, 对于其多功能磁控性能具有重要的影响。

### 4.1 相变取向关系

相变晶体学取向关系指的是奥氏体某个晶面与马氏体某个晶面平行, 且奥氏体取向关系晶面内某个方向与马氏体取向关系晶面内某个方向平行。一般情况下, 使用  $\{hkl\}_A // \{hkl\}_M$  和  $\langle uvw \rangle_A // \langle uvw \rangle_M$  进行描述, 其中下标“A”和“M”分别代表奥氏体和马氏体, 取向关系晶面  $\langle uvw \rangle_A$  和  $\langle uvw \rangle_M$  分别位于取向关系晶面  $\{hkl\}_A$  和  $\{hkl\}_M$  上。通常情况下, 取向关系的确定采用“直接法”和“间接法”两种方法。“直接法”的基本思路是: 首先, 利用奥氏体和马氏体两相共存样品的晶体学取向信息计



算出它们的取向差；然后，与已知报道所有取向关系对应的理论取向差进行比对，从而确定材料的相变取向关系。该方法要求能够获得奥氏体和马氏体两相共存样品，并能够同时获得其精确的晶体学取向信息。“间接法”的基本思路是：利用同一奥氏体晶粒内不同马氏体变体的取向信息，根据相变取向关系，分别追溯不同马氏体变体对应的奥氏体晶体学取向<sup>[31]</sup>。若在某一个取向关系下，根据不同马氏体变体反推的奥氏体晶体学取向完全一致，则该取向关系就是材料的相变取向关系。

通过合金成分设计，研究者制备了室温下奥氏体和马氏体两相共存的  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  合金，并采用 EBSD 技术同时获得了奥氏体和马氏体两相的晶体学取向信息<sup>[19]</sup>，如图 10 所示。利用该信息，研究者采用直接法对该合金的相变取向关系进行了研究<sup>[19]</sup>。首先，根据 NiMnIn 基合金奥氏体(立方 L2<sub>1</sub> 结构)与马氏体(单斜 6M 调制结构)晶体结构特征分析发现，该合金中可能存在 Bain<sup>[32]</sup>，Nishiyama-Wassermann(N-W)<sup>[33]</sup>，Kurdjumov-Sachs(K-S)<sup>[34]</sup> 和 Pitsch<sup>[35]</sup> 4 种相变取向关系，如图 11 所示。

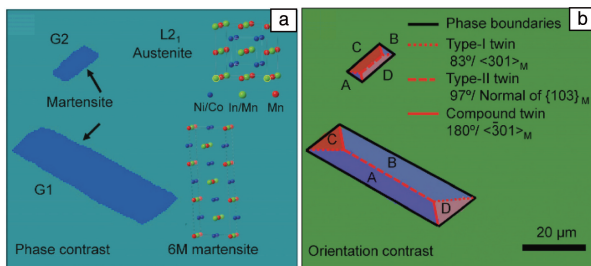


图 10  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  合金的 EBSD 图谱<sup>[19]</sup>：(a) 相分布，(b) 晶体学取向分布

Fig. 10 EBSD images of  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  alloy<sup>[19]</sup>：(a) phase distribution, (b) orientation distribution

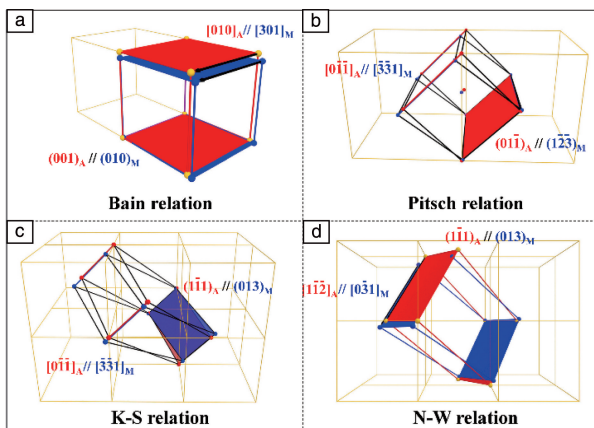


图 11 4 种相变取向关系的示意图<sup>[19]</sup>：(a) Bain, (b) Pitsch, (c) Kurdjumov-Sachs(K-S) 和 (d) Nishiyama-Wassermann(N-W)

Fig. 11 Illustrations of four orientation relationships<sup>[19]</sup>：(a) Bain, (b) Pitsch, (c) K-S and (d) N-W

利用实验测得的奥氏体和马氏体晶体学取向信息，计算出奥氏体与马氏体之间的取向差  $\Delta g^{\text{exp}}$ ，分别与上述 4 种取向关系对应的理论取向差  $\Delta g^{\text{OR}}$  进行对比。计算结果表明， $\Delta g^{\text{exp}}$  偏离 Bain、N-W、K-S 和 Pitsch 4 种取向关系  $\Delta g^{\text{OR}}$  的偏差分别为  $3.73^\circ$ ， $1.27^\circ$ ， $0.70^\circ$  和  $0.63^\circ$ <sup>[19]</sup>。由于  $\Delta g^{\text{exp}}$  偏离 Bain 和 N-W 取向关系对应的  $\Delta g^{\text{OR}}$  相对较大，因此这两种取向关系可被排除。与之相反，对于 K-S 和 Pitsch 取向关系， $\Delta g^{\text{exp}}$  与其理论  $\Delta g^{\text{OR}}$  的偏差都相对较小，都接近于当前 EBSD 技术测量误差 ( $\pm 0.5^\circ$ )，因此这两种取向关系都可能满足。另外，研究者也采用间接法对 NiMnIn 基合金相变取向关系进行了研究，结果与采用直接法获得的完全一致。K-S 和 Pitsch 取向关系几乎都同时满足所有的 NiMnIn 基合金，并不是  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.8}\text{In}_{13.2}$  合金独有的，甚至不是 NiMnIn 基合金特有的现象。研究发现，该现象广泛存在于具有调制马氏体结构的 NiMn 基铁磁形状记忆合金中，包括具有 7M 调制马氏体结构的  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ <sup>[36]</sup>、具有 5M 调制马氏体结构的  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ <sup>[37]</sup>、具有 40 调制马氏体的  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Sb}_{12}$ <sup>[38]</sup>。

为了揭示 NiMnIn 基合金中 K-S 和 Pitsch 取向关系之间的差异，将这两种相变取向关系所涉及的晶面和晶向共同绘制在严格满足 Pitsch 取向关系的奥氏体(橙色)和马氏体(绿色)晶格中，如图 12a 所示<sup>[26]</sup>。K-S 和 Pitsch 相变取向关系所对应的奥氏体和马氏体中相互平行的晶向完全相同(如黑色箭头所示)，即  $[0\bar{1}1]_A$  和  $[\bar{3}31]_M$ 。图 12b 为图 12a 沿相变取向关系所对应晶向的投影图，

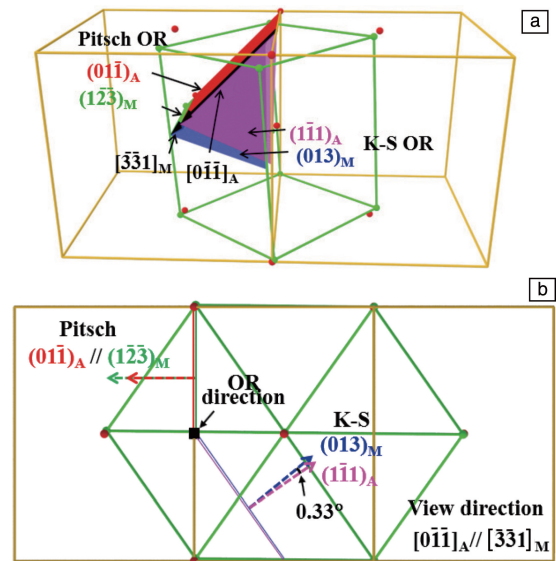


图 12 K-S 和 Pitsch 相变取向关系<sup>[26]</sup>：(a) 三维结构示意图，(b) 沿相变取向关系晶向的二维投影图

Fig. 12 K-S and Pitsch orientation relationships<sup>[26]</sup>：(a) 3D structural illustration, (b) 2D projection illustration along the crystal direction



其中虚线代表相变取向关系所对应晶面的法线<sup>[26]</sup>。当严格满足 Pitsch 取向关系时, K-S 取向关系所对应的奥氏体和马氏体的晶面之间仅存在  $0.33^\circ$  的偏差。从几何学角度讲, 该偏差就是 K-S 与 Pitsch 取向关系之间的差异。研究表明, K-S 与 Pitsch 取向关系几乎同时满足这种现象与 NiMn 基合金中奥氏体与马氏体特殊的晶格参数有关, 具体物理机制还有待进一步研究。

## 4.2 相变转变路径

从定义上讲, 马氏体相变晶体学取向关系描述的是奥氏体晶格和马氏体晶格的一种几何平行关系。然而, 考虑到马氏体相变为切变型转变, 且原子位移远小于一个原子间距。相变取向关系对应的晶面和晶向在相变晶格畸变过程中应保持不旋转(允许畸变)。因此, 马氏体相变取向关系能够被用来描述马氏体相变过程中晶格的

转变路径, 即奥氏体  $\{hkl\}_A$  晶面沿着  $\langle uvw \rangle_A$  方向切变。相变取向关系只要求  $\{hkl\}_A$  晶面和  $\langle uvw \rangle_A$  晶向不发生旋转, 但是  $\{hkl\}_A$  晶面和  $\langle uvw \rangle_A$  晶向在相变过程中都可以发生畸变, 以实现晶体结构的变化。

由前文可知, NiMnIn 基合金同时近似满足 K-S 和 Pitsch 取向关系。因此, 这两种相变取向关系对应的转变应变路径分别为 K-S 型  $\{1\bar{1}1\}_A \langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle_A$  和 Pitsch 型  $\{011\}_A \langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle_A$  路径, 都有可能发生, 如图 13 所示<sup>[19]</sup>。K-S 型和 Pitsch 型转变路径具有相同的转变方向  $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle_A$ , 二者差别仅在于转变晶面不同。由于 K-S 型和 Pitsch 型取向关系都近似满足, 因此常用的通过相变取向关系确定相变转变路径的方法对于 NiMnIn 基合金不再适用。另外, 研究表明马氏体相变往往以声速进行, 故马氏体相变转变路径的直接测定在实验上也非常困难。

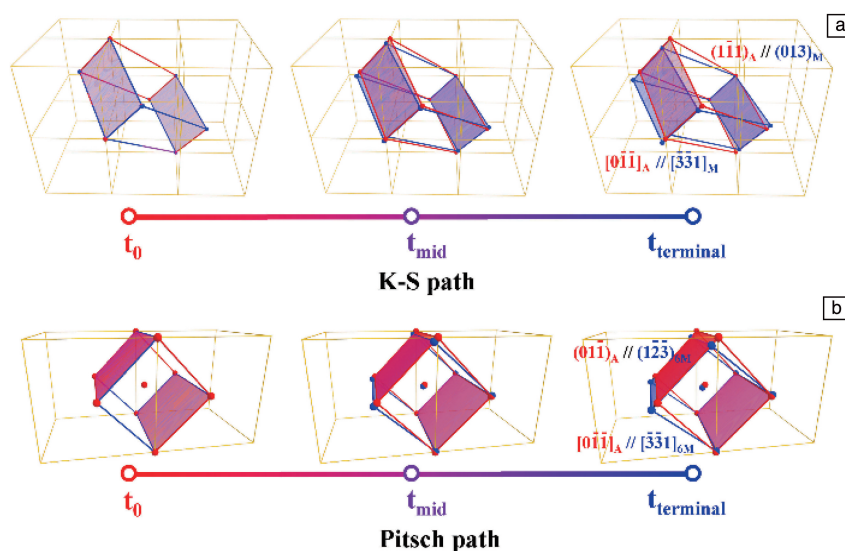


图 13 NiMnIn 基合金的马氏体相变转变路径示意图<sup>[19]</sup>: (a) K-S, (b) Pitsch

Fig. 13 Illustrations of martensite phase transformation paths in NiMnIn alloy<sup>[19]</sup>: (a) K-S, (b) Pitsch

雁过留声, 水过留痕。不同的相变转变路径产生的马氏体微观组织特征很可能是有差异的。基于此, 研究者提出了“根据马氏体微观组织结构特征反向推演马氏体相变转变路径”的研究思路<sup>[19]</sup>, 成功确定了 NiMnIn 基合金的相变转变路径。基于界面能和弹性应变能最小准则, 结合微观组织演变的应力和应变兼容性条件, 研究发现 K-S 路径下在材料局部只能形成 2 种马氏体变体相互协调的微观组织特征, 而 Pitsch 路径下在材料局部能够形成 4 种马氏体变体相互协调的组织特征, 如图 14 所示。如前文所述, NiMnIn 基合金在材料局部大量观测到 4 种马氏体变体自协调的组织特征。因此, NiMnIn 基合金 6M 调制马氏体相变转变应遵循 Pitsch 型相变转变路径。

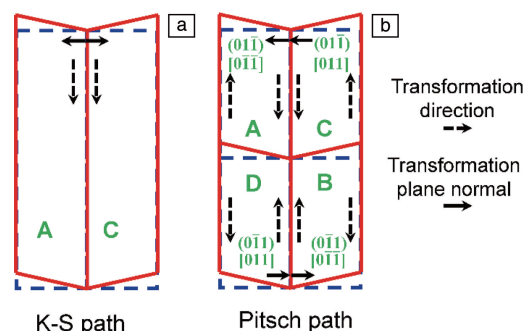


图 14 理论预测的不同相变转变路径下 NiMnIn 基合金形成的马氏体变体<sup>[19]</sup>: (a) K-S 型  $\{1\bar{1}1\}_A \langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle_A$ , (b) Pitsch 型  $\{011\}_A \langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle_A$

Fig. 14 Martensite variants formed in NiMnIn alloy through different phase transformation paths theoretically<sup>[19]</sup>: (a) K-S  $\{1\bar{1}1\}_A \langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle_A$ , (b) Pitsch  $\{011\}_A \langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle_A$



研究发现, Pitsch 型相变转变路径对应的 4 种自协调马氏体变体是由奥氏体同一晶面  $\{011\}_A$  转变而成的。A、B、C 和 D 4 种马氏体变体对应的转变晶面和晶向只是正负号的不同。随着相变的进行, 这 4 种马氏体变体逐渐长大发展演变为一个独立的马氏体变体团。对于立方结构, 一共存在 6 种等效的 Pitsch 型转变晶面  $\{011\}_A$ 。因此, 从理论上讲, 一个初始奥氏体晶粒能够形成 6 种晶体学取向独立的马氏体变体团以及 24 种独立的马氏体变体。该结果与实验观测结果完全一致(图 7), 从而阐明了 NiMnIn 基合金 6M 调制马氏体微观组织的形成机制。

## 5 马氏体变体重排行为及机制

对于形状记忆合金而言, 为获得形状记忆效应, 需要先通过机械加载使马氏体相中获得一定的预应变, 然后通过外加温度场或磁场诱发逆马氏体相变使得合金恢复到预变形前的形状。所以, 合理地施加机械载荷从而获得大的预应变, 有利于实现 NiMnIn 基合金形状记忆效应。研究表明, 外加机械载荷使材料产生预应变是马氏体变体重新排列导致的。因此, 探究 NiMnIn 基合金外加机械载荷下马氏体变体重排行为及机制十分必要。

采用准原位 EBSD 技术和 Schmid 因子分析方法, 研究者系统探究了外加压缩载荷下 NiMnIn 基合金 6M 调制

马氏体变体选择行为<sup>[17]</sup>。实验表明, 在马氏体状态下施加压缩载荷, 对于特定马氏体变体团存在两种有利加载方向, 即 I 型(或 II 型)去孪生系统的高 Schmid 因子方向和 3 种去孪生系统的 Schmid 因子为正值区域的重叠方向, 如图 15 极图中“x”和“+”所示。当沿着 I 型(或 II 型)去孪生系统高 Schmid 因子方向加载时, 仅能够得到互为复合孪晶的双变体状态(图 15a 和 15b); 当沿着 3 种去孪生系统的 Schmid 因子为正值区域的重叠方向加载时, 有可能能够得到单变体状态(图 15c 和 15d)。

另外, 由图 15d 可知, 变体 B(与变体 A 为 II 型孪生关系)的剩余面积远少于变体 C(与变体 A 为 I 型孪生关系)的剩余面积, 表明不同去孪生系统具有不同的去孪生阻力。不同去孪生系统的去孪生阻力与其孪生剪切量大小和界面结构特征有关。I 型去孪生系统的去孪生阻力较大, II 型和复合型去孪生系统的去孪生阻力较小。分析发现, II 型去孪生系统较小的去孪生阻力可能与其“台阶”状界面结构有关(图 9b), 该现象与 CuAlNi 和 NiMnGa 基合金中的实验结果相吻合。复合型去孪生系统较小的去孪生阻力可能与其非常小的孪生剪切量(0.03)以及“台阶”状界面结构有关(图 9c)。此外, 由图 15b 和 15d 可知, 机械加载后样品的复合型孪晶变体界面(A:D)变得极其不规则, 从侧面证实了复合型孪晶变体界面具有强的可移动性。

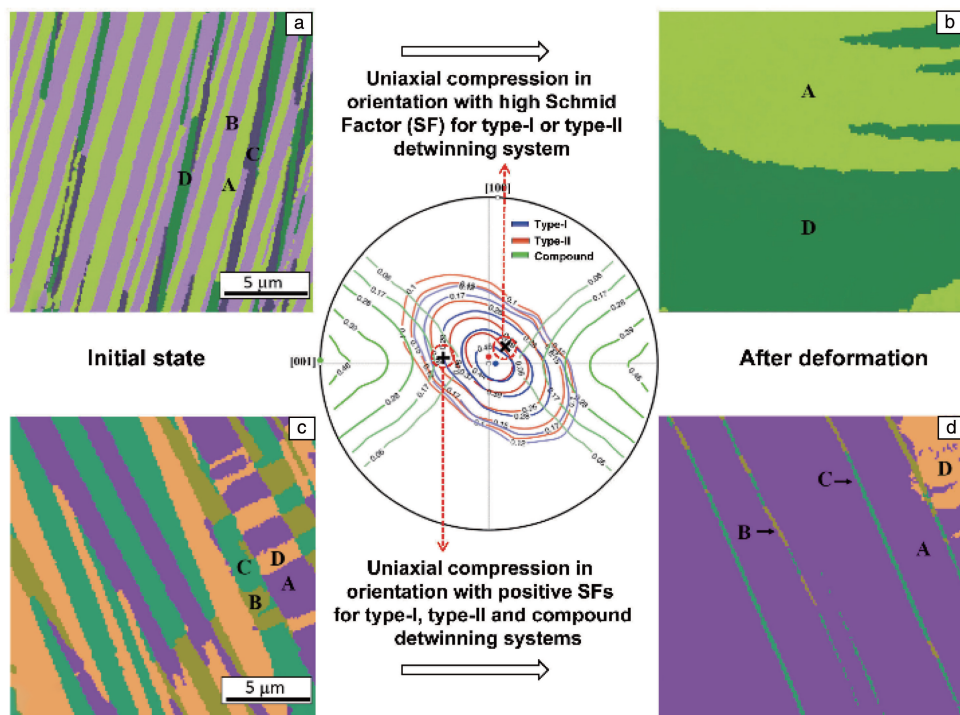


图 15 不同压缩加载方向下, NiMnIn 基合金 6M 调制马氏体变形前(a, c)后(b, d)的准原位 EBSD 图谱<sup>[17]</sup>: (a, b)沿 I 型(或 II 型)去孪生系统的高 Schmid 因子方向, (c, d)3 种去孪生系统 Schmid 因子为正值区域的重叠方向

Fig. 15 *In-situ* EBSD micrographs of 6M modulated martensite to NiMnIn alloy before (a, c) and after (b, d) deformation under different compression directions<sup>[17]</sup>: (a, b) orientation with high Schmid factor for type-I or type-II detwinning system, (c, d) orientation with positive Schmid factor for type-I, type-II and compound detwinning systems



## 6 结 语

近年来,人们在 NiMnIn 基磁致形状记忆合金晶体学研究方面取得了显著的进展,但仍旧有许多基础科学问题尚待解决,包括:

(1) 调制马氏体晶体结构的形成机制仍不清楚。对于  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  合金,当 In 含量较少时马氏体结构为非调制  $\text{L1}_0$  结构,而当 In 含量较高时马氏体结构转变为 6M 调制结构。调制晶体结构往往带来优异的磁控及力学性能。但是,迄今,决定调制马氏体晶体结构形成的材料因素以及机制仍不清楚;

(2) 决定马氏体调制结构类型的影响因素仍不清楚。NiMnGa 基合金存在 5M 和 7M 调制结构, NiMnSn 和 NiMnSb 合金中存在 4O 调制结构,而 NiMnIn 基合金仅观察到 6M 调制结构(无应力状态)。迄今,决定马氏体晶体结构调制类型的影响因素及形成机制还不清楚;

(3) 调制马氏体结构与材料性能之间的内在联系尚不清晰。NiMn 基合金优异的磁控性能往往只存在于具有调制马氏体结构的合金中。但是,调制马氏体晶体结构与不同材料性能之间的定量本构关系仍尚待建立;

(4) Kurdjumov-Sachs (K-S) 和 Pitsch 相变取向关系几乎同时满足的物理机制有待探究。NiMn 基合金中广泛存在着 K-S 和 Pitsch 相变取向关系几乎被同时满足现象,但其物理图像仍不清晰;

(5) 马氏体相变过程中不同  $(001)_M$  原子层拖曳路径仍不清楚。Pitsch 型转变路径只能揭示调制马氏体平均晶格的切变方式。然而,调制马氏体相变过程中,除了 Pitsch 型晶格畸变外还伴随着  $(001)_M$  原子层拖曳,该过程的物理图形及机制仍不清晰;

(6) 不同去孪生系统去孪生应力巨大差异的原因仍不清晰。对于调制马氏体结构, I 型、II 型和复合型去孪生系统的去孪生应力存在巨大差异,目前只是猜测该现象与去孪生系统自身的孪生剪切量以及孪晶界面结构有关,其背后的物理机制仍待挖掘;

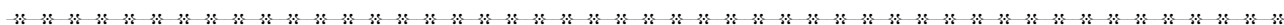
基于量子力学的第一性原理计算、球差校正的 TEM 电镜、原位高分辨 TEM 电镜、基于大数据分析的机器学习方法等先进计算、表征方法的飞速发展,为上述基础科学问题的研究提供了强有力的保障。这些科学问题的揭示将有助于 NiMnIn 基磁致形状记忆合金的发展。

## 参考文献 References

- [1] KAINUMA R, IMANO Y, ITO W, *et al.* Nature [J], 2006, 439 (7079): 957-960.
- [2] LIU J, GOTTSCHALL T, SKOKOV K P, *et al.* Nature Materials [J], 2012, 11(7): 620-626.
- [3] GONG Y Y, WANG D H, CAO Q Q, *et al.* Advanced Materials [J], 2015, 27(5): 801-805.
- [4] CONG D, XIONG W, PLANES A, *et al.* Physical Review Letters [J], 2019, 122(25): 255703.
- [5] HUANG X M, ZHAO Y, YAN H L, *et al.* Scripta Materialia [J], 2020, 185: 94-99.
- [6] YAN H L, WANG L D, LIU H X, *et al.* Materials & Design [J], 2019, 184: 108180.
- [7] LIU J, WOODCOCK T G, SCHEERBAUM N, *et al.* Acta Materialia [J], 2009, 57(16): 4911-4920.
- [8] LIU J, SCHEERBAUM N, HINZ D, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2008, 92(16): 162509.
- [9] HUANG L, CONG D Y, MA L, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2016, 108(3): 032405.
- [10] CAI W, FENG Y, SUI J H, *et al.* Scripta Materialia [J], 2008, 58 (10): 830-833.
- [11] QU Y H, CONG D Y, CHEN Z, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2017, 111(19): 192412.
- [12] YANG Z, CONG D Y, SUN X M, *et al.* Acta Materialia [J], 2017, 127: 33-42.
- [13] LI Z Z, LI Z B, LI D, *et al.* Acta Materialia [J], 2020, 192: 52-59.
- [14] YAN H L, ZHANG Y D, XU N, *et al.* Acta Materialia [J], 2015, 88: 375-388.
- [15] DEVI P, SINGH S, DUTTA B, *et al.* Physical Review B [J], 2018, 97(22): 224102.
- [16] YAN H L, ZHANG C, ZHANG Y, *et al.* Journal of Applied Crystallography [J], 2016, 49(5): 1585-1592.
- [17] YAN H L, YANG B, ZHANG Y D, *et al.* Acta Materialia [J], 2016, 111: 75-84.
- [18] YAN H L, SÁNCHEZ-VALDÉS C F, ZHANG Y D, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2018, 767: 544-551.
- [19] YAN H L, ZHANG Y, ESLING C, *et al.* Acta Materialia [J], 2021, 202: 112-123.
- [20] ITO W, IMANO Y, KAINUMA R, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A [J], 2007, 38(4): 759-766.
- [21] KARACA H E, KARAMAN I, BASARAN B, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2009, 19(7): 983-998.
- [22] ŞAŞIOĞLU E, SANDRATSKII L M, BRUNO P. Physical Review B [J], 2005, 71(21): 214412.
- [23] PONS J, CHERNENKO V A, SANTAMARTA R, *et al.* Acta Materialia [J], 2000, 48(12): 3027-3038.
- [24] KHACHATURYAN A G, SHAPIRO S M, SEMENOVSKAYA S. Physical Review B [J], 1991, 43(13): 10832-10843.
- [25] VAN SMAALEN S. Incommensurate Crystallography [M]. Oxford: Oxford University Press, 2007: 26-47.
- [26] YAN H L. Crystal Structure, Martensitic Transformation Crystallography, Mechanical and Magnetocaloric Performance of Ni (Co) MnIn Multifunctional Alloys [D]. Lorraine: University of Lorraine, 2016.
- [27] PARAMANIK T, DAS I. Journal of Alloys and Compounds [J], 2016,



- (本文为本刊约稿, 编辑 王 瑶)



中国材料研究学会会刊      中文核心期刊      中国科技论文统计源期刊(核心版)      中国科学引文数据库来源期刊  
SCOPUS数据库源期刊      美国化学文摘(CA)源期刊      俄罗斯文摘杂志(AJ)源期刊

**中国材料进展**  
**Materials China**

**Http://www.mat-china.com**

**欢迎订阅**  
**欢迎投稿**

全年定价：国内480元/年      国际180美元/年  
邮局订阅：国内邮发代号：52-281      国外发行代号：M2980  
发行订阅：传真邮寄信息至029-86282362

通信地址：陕西省西安市未央路96号 710016      电话：029-86226599      E-mail：rml@c-nin.com      materialschina@163.com