

Ni-Mn-Ga 定向凝固合金 7M 马氏体微观组织形成依据研究

张晓亮^{1,2,3}, 田晋忠^{1,2,3}, 田晓林^{2,3,4}, 赵宇宏^{1,2,3,5*}

- (1. 中北大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030051;
2. 中北大学 教育部共建铝/镁合金材料研发应用协同创新中心, 山西 太原 030051;
3. 中北大学 新材料智能铸造先进成型山西省重点实验室, 山西 太原 030051;
4. 中北大学 航空宇航学院, 山西 太原 030051;
5. 北京科技大学 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

摘要: Ni-Mn-Ga 定向凝固合金中马氏体相微观组织的深入理解, 对于优化通过磁场诱导马氏体再取向所获得的磁感生应变具有重要意义。尽管已有研究对强取向七层调制(7M)马氏体的典型微观组态及取向关联进行了系统表征, 但对其微观组织特征形成的晶体学依据认识仍不充分。本文以定向凝固 Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀ 合金为研究对象, 采用扫描电子显微镜(SEM)和电子背散射衍射(EBSD)技术, 对 7M 马氏体的微观组织形貌及取向关联特征进行了系统表征; 在此基础上, 基于奥氏体-马氏体相变取向关系解析了典型微观组织的形成依据, 并利用马氏体相变唯象理论(PTMC)对变体间孪晶关系进行了理论预测与归类。单个奥氏体晶粒共有 6 种变体团及内部 24 种变体的本质原因在于立方奥氏体六组 {101}_A 取向关系晶面在 Pitsch 取向关系约束下对应的多条相变路径, 不同变体团内板条间界面的空间排布可表现为水平、竖直或倾斜三种类型, 源于 {101}_A 取向关系面在 <001>_A 晶向视角下相对于定向凝固方向的几何位置差异。进一步地, PTMC 分析表明 7M 马氏体变体间理论上存在 14 种可能的孪晶关系, 其中实验中观察到的 I 型、II 型和复合型孪晶均可归属于传统孪晶类型。本文提出的基于马氏体相变取向关系的分析方法, 在解释 Ni-Mn 基合金中马氏体微观组织形貌及变体分布特征方面具有良好的适用性。然而, 马氏体相变的唯象理论主要用于预测马氏体变体之间理论上可能存在的所有孪晶类型, 难以直接确定实验中观测到的具体孪晶关系。

关键词: 马氏体相变; 择优取向; 马氏体微观组织; 孪晶关系

中图分类号: T31

文献标识码: A

doi: 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2025.12.0001

引用格式: 张晓亮, 田晋忠, 田晓林, 等. Ni-Mn-Ga 定向凝固合金 7M 马氏体微观组织形成依据研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2026, 47(2): 127-135.

ZHANG Xiaoliang, TIAN Jinzhong, TIAN Xiaolin, et al. Microstructural formation basis of 7M martensite in Ni-Mn-Ga directionally solidified alloys[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2026, 47(2): 127-135.

Microstructural Formation Basis of 7M Martensite in Ni-Mn-Ga Directionally Solidified Alloys

收稿日期: 2025-12-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52205429); 山西省重点研发计划项目(202301050201004); 山西省基础研究计划项目(202503021212135, 202403021222132)

作者简介: 张晓亮(1994—), 男, 讲师, 博士, 主要从事马氏体相变晶体学及相变功能行为的研究。

* 通信作者: 赵宇宏(1974—), 女, 教授, 博士, 主要从事新型半固态/液态成型设备/工艺及优化、高性能有色金属的先进加工及制备、凝固过程宏观微观模拟等的研究。E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn.

ZHANG Xiaoliang^{1,2,3}, TIAN Jinzhong^{1,2,3}, TIAN Xiaolin^{2,3,4}, ZHAO Yuhong^{1,2,3,5*}

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. MOE Jointly Collaborative Innovation Center for High-Performance Al/Mg Based Materials,
North University of China, Taiyuan 030051, China;

3. Shanxi Key Laboratory of Intelligent Casting and Advanced Forming for New Materials,
North University of China, Taiyuan 030051, China;

4. School of Aerospace Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

5. Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The deep understanding of the martensitic microstructure in directionally solidified Ni-Mn-Ga alloys is crucial for optimizing the magnetic field-induced strain obtained through magnetic field-induced martensite variant reorientation. Although previous studies have systematically characterized the typical micro-configurations and orientation relationships of the strongly textured seven-layer modulated (7M) martensite, the underlying formation basis of these microstructural features remains insufficiently understood. In this work, the characteristics of microstructural morphology and orientation correlation of the 7M martensite in directionally solidified Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀ alloy were systematically characterized using scanning electron microscopy (SEM) and electron backscatter diffraction (EBSD). On this basis, the formation basis of the typical microstructure was analyzed based on the transformation orientation relationship between austenite and martensite phases. Furthermore, the twinning relations between martensitic variants were theoretically predicted and classified using the phenomenological theory of martensite crystallography (PTMC). The fundamental reason for the existence of six variant groups and a total of 24 variants within a single austenite grain lies in the multiple transformation paths corresponding to the six sets of $\{101\}_A$ habit planes of the cubic austenite under the transformation routes of Pitsch orientation relationship. The spatial arrangement of lamellar interfaces within different variant groups can manifest as horizontal, vertical, or inclined types, which originates from the geometric position difference of the $\{101\}_A$ orientation relationship planes relative to the directional solidification direction when viewed along the $\langle 001 \rangle_A$ direction. Further PTMC analysis indicates that 14 types of twinning relations are theoretically possible between 7M martensite variants. The experimentally observed Type I, Type II, and compound twins can all be categorized as conventional twin types. The analysis method used in this work, based on the martensitic transformation orientation relationship, shows good applicability in explaining the martensitic microstructural morphology and variant distribution in Ni-Mn-based alloys. However, the phenomenological theory of martensite transformation is primarily used to predict all theoretically possible twin types between martensite variants and cannot directly determine the specific twinning relations observed in experiments.

Key words: martensitic transformation; preferred orientation; martensitic microstructure; twinning relation

0 引 言

作为一类典型的磁控形状记忆合金(Magnetic Shape Memory Alloys, MSMA), Ni-Mn-Ga 合金可由磁场驱动产生显著的磁致应变效应,因而在智能驱动器与精密执行系统等领域具有重要应用前景^[1-5]。由于 Ni-Mn-Ga 合金成分的不同,其马氏体相可稳定形成五层调制(5M)、七层

调制(7M)以及非调制(NM)等不同结构类型;在特定的马氏体结构类型下,还可进一步形成多个取向不同的马氏体变体^[6-7]。研究表明,在分别具有这三种马氏体结构合金中,在外加磁场作用下通过马氏体孪晶变体之间的可逆转变能够获得高达 7%^[8]、11%^[3]和 12%^[9]的显著磁致应变。由于宏观磁致应变源于磁场驱动变体再取向在单个方向上的累积,所以制备具有强取向、大晶粒的单

晶合金或者定向凝固合金至关重要^[10-12]。同时,磁致应变性能的获得还与马氏体变体的取向分布及其内部孪晶结构息息相关。因此,对具有 $\langle 001 \rangle_A$ 强取向 Ni-Mn-Ga 合金中 7M 马氏体的微观组织、取向分布特征及孪晶关系开展系统研究,是揭示其组织调控规律的关键环节。

扫描电子显微镜及其电子背散射衍射(EBSD)技术,作为高精度表征微观组织、变体取向及变形行为的重要手段,在相关研究中发挥着关键作用^[13-15]。已有研究利用 EBSD 等技术对 Ni-Mn-Ga 合金中 7M 马氏体的微观组织特征进行了系统表征,发现自协调组织通常以马氏体板条形式出现,单个奥氏体晶粒内共有 6 种不同的马氏体变体团,每个变体团由 4 种取向不同的 7M 马氏体变体(标记为 A、B、C 和 D)构成^[16-17]。值得说明的是,这些马氏体变体是指在 7M 结构类型下,由同一奥氏体晶粒通过不同相变路径(Pitsch 关系)形成的结构相同但取向各异的马氏体区^[17]。不同变体主要通过 EBSD 获取的精确晶体取向数据予以区分,并可通过特定的孪晶关系相互关联^[18-19]。此外,定向凝固合金的马氏体板条界面呈现出典型的水平、倾斜和竖直分布的特征。然而,已有的报道主要对 7M 马氏体的组织形貌特征及其内部变体间的特定孪晶关系进行解析,但对马氏体的典型微观组织特征及取向关联仍缺乏清晰的晶体学理论支持。

基于此,本文以定向凝固 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 合金为研究对象,解析了具有 $\langle 001 \rangle_A$ 强择优取向合金中 7M 马氏体的变体组织特征及取向关联的形成依据。在利用 SEM/EBSD 技术对马氏体变体团的形貌特征、取向关系及孪晶界面进行表征的基础上,引入文献报道的奥氏体和 7M 马氏体之间遵循的 Pitsch 取向关系,结合马氏体相变唯象理论,对单个奥氏体晶粒及单个变体团的变体数量、不同变体之间的孪晶关系以及其在定向凝固条件下呈现水平、倾斜和竖直分布的组织特征进行了理论解析。本研究对定向凝固 Ni-Mn-Ga 合金中 7M 马氏体变体的形貌、分布及取向关联提供了明确的晶体学依据,为通过组织调控实现有利变体构型,进而提升磁致应变性能奠定了理论基础。

1 实验材料与方法

1.1 定向凝固合金的制备

以高纯金属 Ni(99.7%)、Mn(99.9%)和 Ga

(99.99%)为原料,在氩气保护气氛下,通过电弧熔炼制备名义成分为 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 的多晶合金。为保证成分均匀,将样品反复翻转并熔炼 4 次,最终得到重量约为 100 g 的纽扣状铸锭。采用布里奇曼(Bridgman)法,在 50 $\mu\text{m/s}$ 的拉拔速率下,制备了直径约 10 cm 的强取向定向凝固合金棒。随后,将合金棒封装于真空石英管中,在 1173 K 下进行 24 h 的均匀化退火。使用线切割技术从退火后的样品上切取用于差示扫描量热仪(DSC)、X 射线衍射(XRD)及显微组织表征的试样。其中,用于 XRD 测试的多晶粉末通过机械研磨制备,并将粉末封装在石英管中,于 873 K 温度下退火 5 h,以消除研磨引入的内应力。

1.2 显微组织表征与分析

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab)对退火后的粉末样品进行物相分析和晶体结构表征,使用 Cu $K\alpha$ 辐射源,扫描步长为 0.033 4° 。结合 PowderCell 与 MAUD 软件对实验衍射图谱进行衍射峰索引及 Rietveld 全谱拟合精修,以获得合金的晶格常数及相结构参数,为后续马氏体晶体学分析提供结构基础。

合金的微观组织形貌与晶体学取向采用配备电子背散射衍射(EBSD)探头的场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-7001F)进行表征。样品依次经不同粒度砂纸逐级机械研磨,并进行最终电解抛光处理,以获得满足 EBSD 测试要求的高质量、无应变表面。显微组织主要通过背散射电子(Backscattered Electron, BSE)成像观察 7M 马氏体变体团的形貌特征及其在定向凝固条件下的空间分布特征。EBSD 数据用于系统分析马氏体的变体数量、分布特征以及变体间取向关系和孪晶类型。相关 EBSD 数据处理、取向关系判定及极图分析均在 Channel 5 软件(Oxford Instruments)获取数据的基础上通过 Matlab 编程完成。

2 结果与讨论

2.1 定向凝固合金 7M 马氏体微观组织表征

图 1 给出了合金于室温下测得的粉末 XRD 图谱。由合金室温粉末 XRD 图谱中 2θ 角为 $42^\circ \sim 46^\circ$ 的区间可观察到一系列由调制结构引起的特征衍射峰(分别标记为 $\{2\ 0\ 0\}_{7M}$ 、 $\{0\ 0\ 20\}_{7M}$ 、 $\{1\ -2\ -10\}_{7M}$ 和 $\{1\ 2\ 10\}_{7M}$),这是七层调制(7M)

马氏体的典型衍射特征;相关调制结构特征峰及其它特征峰的位置及其相对间距与文献[10]中报道的Ni-Mn-Ga合金7M马氏体粉末XRD图谱高度一致。基于上述衍射峰位置分布及结构特征的综合对比,判定当前合金在室温下稳定存在7M马氏体相。通过XRD图谱精修确定合金的晶格常数为 $a_{7M}=0.426\ 51\ \text{nm}$, $b_{7M}=0.551\ 14\ \text{nm}$, $c_{7M}=4.236\ 5\ \text{nm}$ 以及 $\beta_{7M}=93.27^\circ$ 。7M马氏体具有单斜超结构,其空间群为 $P2/m$ (No. 10),该结构在 c_{7M} 轴方向包含10个单胞^[17]。上述晶体结构参数将用于EBSD测量及后续晶体学分析。

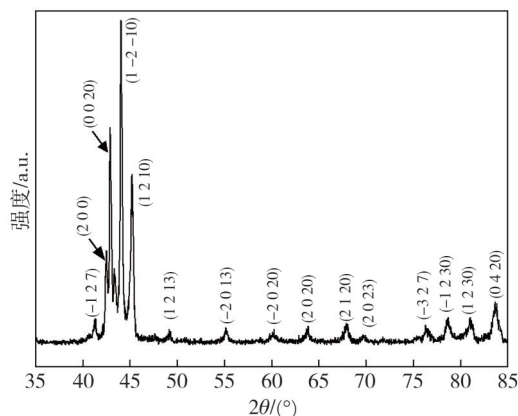


图1 室温下定向凝固 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 合金的粉末XRD图谱
Fig. 1 Powder XRD patterns of the directionally solidified $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ alloy at room temperature

采用电子显微镜对定向凝固 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 合金进行了背散射电子(BSE)像观察,如图2所示。所选观察区域位于同一奥氏体晶粒内部,其中包含多种由马氏体板条组成的变体团。板条界面相对于定向凝固方向(SD)呈现3种典型取向关系,分别为平行、垂直以及约 45° 夹角排列。根据板条界面的排列方向,可将这些变体团分别归类为水平变体团、竖直变体团和倾斜变体团,如图中所示。

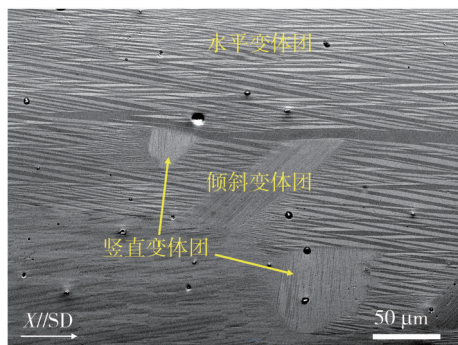


图2 定向凝固 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 合金的BSE像
Fig. 2 BSE image of the directionally solidified $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ alloy

组织观察显示,板条界面大致沿着SD的变体团占据主要的体积分数,这与文献中关于NiMn基定向凝固合金的组织特征一致。以上这种马氏体特征表明该定向凝固合金具有典型的 $\langle 001 \rangle_A$ 平行于定向凝固方向的强择优取向。

为进一步分析单个变体团内马氏体板条的组织形貌及取向关系,对体积分数占优的水平变体团区域进行了EBSD测量,其全欧拉(All Euler)取向图如图3所示。根据EBSD取向图中颜色分布的差异,单个变体团由4种不同取向的马氏体变体组成,分别标记为A、B、C和D。通过计算相邻变体之间的取向差,获得了各变体对之间的取向关系,其结果以旋转角和旋转轴的形式表示,具体列于表1中。其中,旋转轴 $d[d_1\ d_2\ d_3]$ 表述在7M马氏体的正交归一晶体学坐标系中。

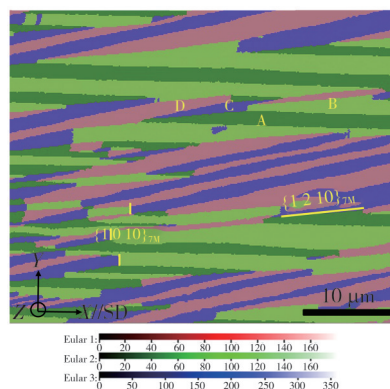


图3 定向凝固 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 合金7M马氏体的取向成像图
Fig. 3 EBSD orientation micrograph of 7M martensite in the directionally solidified $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ alloy

结果显示,变体对A:C和B:D具有一组 180° 旋转关系,且相应的旋转轴接近 $\{1-2-10\}_{7M}$ 晶面的法向;变体对A:B和C:D同样拥有一组 180° 旋转关系,其旋转轴接近 $[-10-101]_{7M}$ 晶向。此外,变体对A:D和B:C均有两组 180° 旋转关系,其中一组 180° 旋转轴接近于 $\{1010\}_{7M}$ 晶面法向,另一组 180° 旋转轴接近于 $[-1001]_{7M}$ 晶向。根据经典孪晶判据^[20],上述4种变体之间共存在3种不同的孪晶关系,即变体对A:C或B:D呈 $(1-2-10)_{7M}$ I型孪晶关系,变体对A:B或C:D呈 $[-10-101]_{7M}$ II型孪晶关系,变体对A:D或B:C呈 $(1010)_{7M}/[-1001]_{7M}$ 复合孪晶关系。相应的孪生要素参见文献[21]。

此外,利用间接双迹线法^[22]计算了相邻变体间的孪生面,结果显示,I型、II型和复合孪晶关系的变体之间的宏观界面与各自的孪生面一致说明这些界面均为共格界面。图中标出了I型孪晶(A:C, B:D)

与复合孪晶(A:D, B:C)的宏观界面迹线。

表1 图4(a)中变体团I内4种马氏体变体(A、B、C和D)不同变体对之间的取向差计算结果

Tab. 1 Misorientation results of different variant pairs between the four martensitic variants (A, B, C, and D) in variant colony I shown in Fig. 4(a)

孪晶类型	变体对	取向角 $\omega/(^{\circ})$	旋转轴 d			偏差角
			d_1	d_2	d_3	
I 型孪晶	A:C	83.59	0.726 4	0.002 1	0.687 3	偏离 $\{1-2-10\}_{7M}$ 法向 0.18°
		179.84	-0.458 0	-0.745 6	0.484 1	
	B:D	83.69	-0.732 0	0.002 1	-0.681 4	偏离 $\{1-2-10\}_{7M}$ 法向 0.18°
		179.84	0.454 5	-0.745 0	-0.488 3	
II 型孪晶	A:B	96.36	-0.726 4	-0.001 4	-0.687 3	偏离 $\langle -10-10 \rangle$ 晶向 0.18°
		179.88	-0.512 2	0.666 8	0.541 3	
	C:D	96.37	0.728 9	0.008 6	0.684 6	偏离 $\langle -10-10 \rangle$ 晶向 0.27°
		179.26	-0.510 2	-0.666 7	0.543 3	
复合孪晶	A:D	179.96	0.730 0	0.003 9	0.683 4	偏离 $\{1010\}$ 法向 0.49°
						偏离 $\langle 1001 \rangle$ 晶向 0.23°
		179.55	-0.683 4	-0.000 4	0.730 0	偏离 $\{-1010\}$ 法向 0.05°
	B:C					偏离 $\langle -1001 \rangle$ 晶向 0.44°
		179.94	0.726 6	0.001 6	0.687 0	偏离 $\{1010\}$ 法向 0.18°
						偏离 $\langle 1001 \rangle$ 晶向 0.25°
		179.81	-0.687 0	-0.000 5	0.726 6	偏离 $\{-1010\}$ 法向 0.24°
						偏离 $\langle -1001 \rangle$ 晶向 0.15°

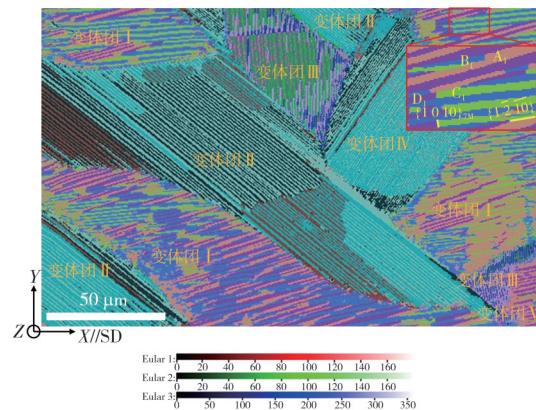
2.2 定向凝固合金 7M 马氏体组织分布解析

上述实验结果表明,在具有强奥氏体 $\langle 001 \rangle_A$ 择优取向的定向凝固合金中,单个奥氏体晶粒内部形成了由马氏体板条组成的多种变体团,其板条界面分别呈现水平、倾斜和竖直三种典型排列方式。每一类变体团均由4种取向不同的7M马氏体变体(A、B、C和D)构成。基于前述组织形貌与取向关系的实验表征结果,本节将进一步从晶体学取向与变体组合的角度,对定向凝固条件下7M马氏体的变体数量及其空间分布组态特征进行分析与解析。

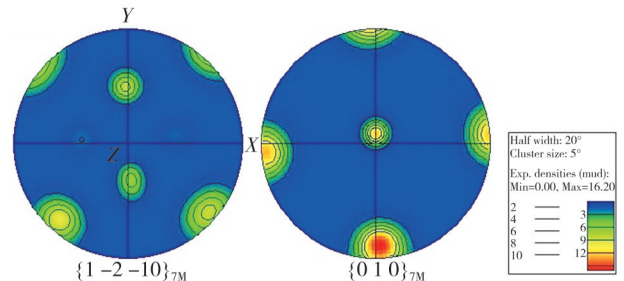
图4(a)给出了包含多种7M马氏体变体团区域的全欧拉(All Euler)EBSD取向图。通过取向分析共识别出5个不同的变体团,分别标记为C I~C V。其中,变体团C I和C V的马氏体板条界面沿水平方向排列,变体团C II和C IV的板条界面呈倾斜分布,而变体团C III的板条界面则沿竖直方向排列。对水平变体团C I的局部放大图进一步分析表明,该变体团同样由4种不同取向的马氏体变体(A、B、C和D)构成,这与前述对单个变体团内部结构的观察结果一致。

此外,由该EBSD取向图导出了7M马氏体的 $\{1-2-10\}_{7M}$ 和 $\{010\}_{7M}$ 晶面极图,见图4(b)。极图分析显示, $\{1-2-10\}_{7M}$ 晶面与定向凝固方向SD(//X方向)平行或呈约等于 45° 的倾斜角, $\{010\}_{7M}$ 晶面则具有与SD方向平行或者垂直的择优取向。根据7M马氏体和奥氏体之间遵循的从Pitsch取向关系^[17](即 $\{101\}_A//\{1-2-10\}_{7M}$ 及

$\langle 10-1 \rangle_A//\langle -10-10 \rangle_{7M}$ ^[17]),7M马氏体的 $\{1-2-10\}_{7M}$ 和 $\{010\}_{7M}$ 晶面分别源自奥氏体的 $\{110\}_A$ 和 $\{100\}_A$ 晶面。因此,定向凝固 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 合金具有奥氏体 $\langle 001 \rangle_A$ 晶向平行于定向凝固方向的强择优取向。



(a) 定向凝固 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 合金7M马氏体的取向成像图



(b) EBSD结果导出的 $\{1-2-10\}_{7M}$ 和 $\{010\}_{7M}$ 极图

图4 定向凝固 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 合金7M马氏体的EBSD成像图及相应的极图

Fig. 4 EBSD orientation micrograph and corresponding pole figures of 7M martensite in the directionally solidified $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ alloy

考虑到定向凝固合金中7M马氏体的组织构型与母相奥氏体及马氏体之间的取向路径(即取向关系)相关,接下来将基于相变取向关系对变体分布特征进行解析。根据文献报道,自协调7M马氏体与母相奥氏体之间遵从Pitsch取向关系^[17],即 $\{1\ 0\ 1\}_A // \{1\ -2\ -10\}_{7M}$ 及 $\langle 1\ 0\ -1 \rangle_A // \langle -10\ -10\ 1 \rangle_{7M}$ ^[17]。基于此绘制了同一个奥氏体晶粒内5个变体团(C I, C II, C III, C IV和C V)的I型孪晶的孪晶面($\{1\ -2\ -10\}_{7M}$ 晶面)和II型孪晶方向($\langle -10\ -10\ 1 \rangle_{7M}$ 晶向)极图,如图5所示。该图同时给出了利用马氏体取向回算出的奥氏体的 $\{1\ 0\ 1\}_A$ 和 $\langle 1\ 0\ -1 \rangle_A$ 极图,回算过程中代入的子相马氏体为变体团C I中的A1变体,奥氏体晶格常数取 $a=0.584\text{ nm}$ ^[17]。

结果显示,每个变体团中4个变体具有相互平行的 $\{1\ -2\ -10\}_{7M}$ 晶面,且均与一个奥氏体 $\{1\ 0\ 1\}_A$ 极点相重合;同时,每个变体团中4个变体相互平行的 $\langle -10\ -10\ 1 \rangle_{7M}$ 晶向均与母相奥氏体 $\langle 1\ 0\ -1 \rangle_A$ 极点相重合。这说明一个变体团的4种变体源于相同的奥氏体取向关系面。由于奥氏体的一个取向关系面总共有4组两相取向关系,以奥氏体 $(1\ 0\ 1)_A$ 为例,取向关系晶面和晶向分别为 $(1\ 0\ 1)/[1\ 0\ -1]$ 、 $(1\ 0\ 1)/[-1\ 0\ 1]$ 、 $(-1\ 0\ -1)/[1\ 0\ -1]$ 和 $(-1\ 0\ -1)/[-1\ 0\ 1]$ 。因此,一个变体团共有4种变体的原因在于同一个奥氏体取向关系面总共有4种相变路径。

进一步考虑奥氏体晶体的立方对称性,母相奥氏体共有6组不同的 $\{1\ 0\ 1\}_A$ 晶面($(1\ 0\ 1)$ 、 $(1\ 0\ -1)$ 、 $(1\ 1\ 0)$ 、 $(1\ -1\ 0)$ 、 $(1\ 1\ 1)$ 和 $(1\ -1\ 1)$),这意味着在单一奥氏体晶粒内理论上可以形成6种不同的马氏体变体团,每个变体团包含4个马氏体变体,从而对应总计24个马氏体变体。进一步地,由于马氏体板条界面、孪晶面和相变取向关系面三者一致,因此变体团的排布方向可由奥氏体晶粒的 $\{1\ 0\ 1\}_A$ 晶面排列方向来解释。对于定向凝固方向SD平行于一个奥氏体 $\langle 0\ 0\ 1 \rangle_A$ 方向而言,从另一个奥氏体 $\langle 0\ 0\ 1 \rangle_A$ 方向观察分别呈水平方向、倾斜方向和竖直方向,因此每个晶粒最多各可形成水平、倾斜和竖直三种典型排列方式的马氏体变体团。实际观测中,由于EBSD测量范围的限制,本工作识别出了其中5个变体团(C I-C V),包括两种水平变体团(C I和C V)、2种倾斜变体团(C II和C IV)以及1种竖直变体团(C III),另一个理论允许的竖直变体团(C VI)未在

观测区域中出现。

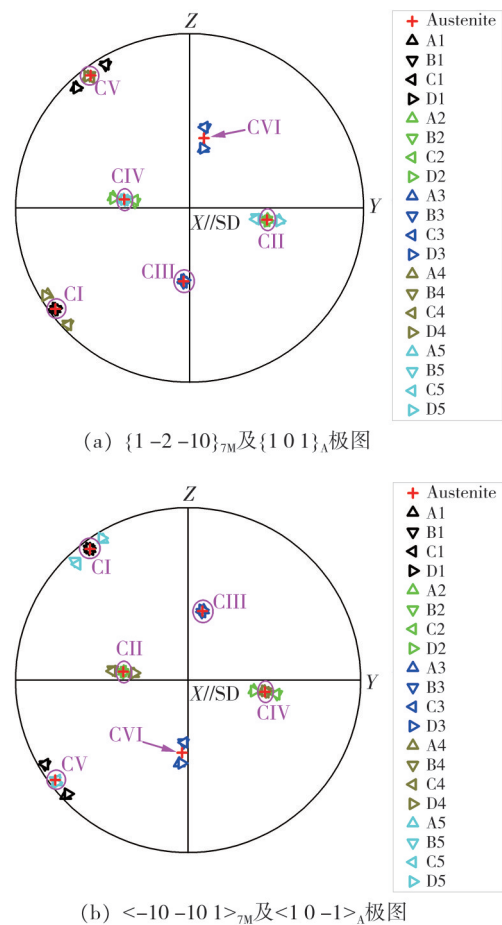


图5 变体团I, II, III, IV, V中各4种变体的 $\{1\ -2\ -10\}_{7M}$ 极图与 $\langle -10\ -10\ 1 \rangle_{7M}$ 极图,以及回算得到母相奥氏体的 $\{1\ 0\ 1\}_A$ 极图与 $\langle 1\ 0\ -1 \rangle_A$ 极图

Fig. 5 $\{1\ -2\ -10\}_{7M}$ pole figure and $\langle -10\ -10\ 1 \rangle_{7M}$ pole figure of 7M martensite in colony I, II, III, IV, V, and $\{1\ 0\ 1\}_A$ pole figure and $\langle 1\ 0\ -1 \rangle_A$ pole figure of austenite recalculate from the martensite variants

综上所述,单个奥氏体晶粒内7M马氏体由4种变体组成是因为同一个取向关系面共有4种相变路径,一个奥氏体晶粒共有6种不同变体团归因于立方奥氏体共有6组不同的 $\{1\ 0\ 1\}_A$ 晶面,变体团内板条呈水平、竖直和倾斜三种排列方式则可由定向凝固合金 $\langle 0\ 0\ 1 \rangle_A$ 强取向奥氏体的取向关系面排布解释。

2.3 7M马氏体孪晶关系的唯象理论预测

上述实验结果显示,自协调7M马氏体变体之间具有3种孪晶关系。接下来将通过不考虑具体原子位置的唯象理论^[23]对该合金7M马氏体相可能存在的孪晶关系进行理论分析。其中,立方奥氏体相的晶格常数为 0.584 nm ^[17],马氏体相采用7M调制马氏体的平均晶体结构模型,其晶格参数

为 $a_{7M}=0.426\ 51\ \text{nm}$, $b_{7M}=0.551\ 14\ \text{nm}$, $c_{7M}=4.236\ 5\ \text{nm}$ 以及 $\beta_{7M}=93.27^\circ$ 。

表 2 基于马氏体相变唯象理论预测的 7M 马氏体变体间孪晶关系

Tab. 2 Predicted twinning systems of 7M martensite with the phenomenological theory of martensitic transformation

变体组合	λ_2	孪生晶面 K_i	孪生方向 η_i	剪切量 s	孪生类型
$U_1:U_2$	1.0	(0 0 1) (0 1 0)	[0 -1 0] [0 0 -1]	0.013 5	复合孪晶
$U_1:U_3$	1.0	(0 -1 1)/ $\sqrt{2}$ (0 1 1)/ $\sqrt{2}$	[0 -1 -1]/ $\sqrt{2}$ [0 1 -1]/ $\sqrt{2}$	0.114 3	复合孪晶
$U_1:U_4$	1.0	(0 -0.664 4 0.747 4) (0 0.747 4 0.664 4)	[0 -0.747 4 -0.664 4] [0 0.664 4 -0.747 4]	0.115 1	非传统型
$U_1:U_5$	0.9	—	—	—	—
$U_1:U_6$	0.9	—	—	—	—
$U_1:U_7$	1.0	(1 -1 0)/ $\sqrt{2}$ (-0.704 1 -0.704 1 -0.092 5)	[0.705 2 0.705 2 0.073 7] [-1 1 0]/ $\sqrt{2}$	0.115 4	I 型孪晶 II 型孪晶
$U_1:U_8$	1.0	(0.704 1 -0.704 1 -0.092 5) (-1 -1 0)/ $\sqrt{2}$	[1 1 0]/ $\sqrt{2}$ [-0.705 2 0.705 2 0.073 7]	0.115 4	II 型孪晶 I 型孪晶
$U_1:U_9$	1.1	—	—	—	—
$U_1:U_{10}$	1.1	—	—	—	—
$U_1:U_{11}$	1.0	(1 0 -1)/ $\sqrt{2}$ (-0.706 4 -0.043 9 -0.706 4)	[0.706 6 0.039 1 0.706 6] [-1 0 1]/ $\sqrt{2}$	0.229 9	I 型孪晶 II 型孪晶
$U_1:U_{12}$	1.0	(0.706 4 -0.043 9 -0.706 4) (-1 0 -1)/ $\sqrt{2}$	[1 0 1]/ $\sqrt{2}$ [-0.706 6 0.039 1 0.706 6]	0.229 9	II 型孪晶 I 型孪晶

根据马氏体相变的几何非线性理论^[24-25], 相邻马氏体变体在马氏体相变过程中的相变畸变张量 (Transformation stretch tensor) 满足运动学兼容性条件, 并进一步得到孪生方程 $RU_j - U_i = a \otimes n$, 其中, U_i 和 U_j 为不同马氏体变体的转变畸变张量, R 为这两个变体的旋转变形, a 为剪切矢量, n 为平行于孪晶面法线的矢量。该方程有解时, 对称矩阵 $U_i^{-1}U_j^2U_i^{-1}$ 的顺序特征值须满足条件 $\lambda_1 \leq \lambda_2 = 1 \leq \lambda_3$, 式(1)给出了 a 和 n 的解^[24-25]。

$$a = \left(\rho \sqrt{\frac{\lambda_3(1-\lambda_1)}{\lambda_3-\lambda_1}} e_1 + k \sqrt{\frac{\lambda_1(\lambda_1-1)}{\lambda_3-\lambda_1}} e_3 \right),$$

$$n = \frac{\sqrt{\lambda_3}-\sqrt{\lambda_1}}{\rho\sqrt{\lambda_3-\lambda_1}} \left(-\sqrt{1-\lambda_1} U_i^T e_1 + k \sqrt{\lambda_3-1} U_i^T e_3 \right),$$

(1)

式中: e_1, e_2, e_3 为特征值 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 的对应特征向量; ρ 为使向量 n 标准化的标量; $k=\pm 1$ 。该方程的两个解代表两对共轭的孪晶关系, 与母相坐标系下的孪晶要素具有如式(2)和式(3)的对应关系。此外, 孪晶关系中另一个孪晶要素切变量 $s=\sqrt{\lambda_3}-\sqrt{\lambda_1}$ ^[24]。

$$(K_1^+, \eta_1^+, K_2^+, \eta_2^+) / ((n^+, U_i^{-1}a^+, n^-, U_i^{-1}a^-), (2)$$

$$(K_1^-, \eta_1^-, K_2^-, \eta_2^-) / ((n^-, U_i^{-1}a^-, n^+, U_i^{-1}a^+), (3)$$

将已知的 12 种马氏体相变转变畸变张量^[25]代入

以上公式可得所有可能的孪晶系统, 见表 2。结果显示, 马氏体变体之间共有 14 种孪晶孪生系统, 根据孪晶关系定义^[26], 这 14 种孪晶孪生系统可以被分为 4 种类型, 分别为 I 型孪生、II 型孪生、复合孪生及非传统型孪生关系。对于传统孪生关系, 考虑到奥氏体的对称性进而通过剪切量分类, 可以分为 4 对共轭共 8 种孪晶孪生系统, 其中两对是剪切量分别为 $s=0.013\ 5$ 和 $s=0.114\ 3$ 的共轭复合孪晶孪生系统, 另外两对是剪切量分别为 $s=0.115\ 4$ 和 $s=0.229\ 9$ 的共轭 I、II 型孪晶孪生系统。因为 Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀ 合金 7M 马氏体自协调组织只存在剪切量 $s=0.229\ 9$ 的 I、II 型孪晶孪生系统和 $s=0.013\ 5$ 的复合孪晶孪生系统, 所以自协调组织中共有以上 8 种传统孪晶关系中的 3 种。

3 结 论

本文主要利用 SEM 和 EBSD 技术及马氏体相变晶体学分析方法, 对定向凝固 Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀ 合金中 7M 马氏体变体分布特征和马氏体变体间孪晶关系进行理论分析, 得出如下结论:

1) 揭示了自协调 7M 马氏体变体分布特征的形成依据, 单个奥氏体晶粒内 6 种变体团 (共 24 种变体) 的存在, 源于立方奥氏体六组 $\{1\ 0\ 1\}_A$ 晶面 (取向关系面) 与 Pitsch 取向关系决定的 24 种相变路径。

2) 阐明了变体团呈现水平、竖直、倾斜排列的晶体学根源, 此特征由奥氏体 $\langle 001 \rangle_A$ 平行于定向凝固方向SD的强择优取向决定, 即当以垂直于SD的一个 $\langle 001 \rangle_A$ 方向为视角时, 取向关系面 $\{101\}_A$ 参考于SD呈现上述3种空间位向。

3) 基于马氏体相变唯象理论预测了7M马氏体变体间可能的14种孪晶关系, 并证实实验中观察到的A:C(I型)、A:B(II型)和A:D(复合型)孪晶属于其中3种传统类型。

研究结果为定向凝固合金马氏体相的变体组态与取向关联特征提供了清晰的晶体学依据, 从而为通过定向凝固工艺调控变体分布, 进一步提升磁致应变性能奠定了重要理论基础。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

参考文献:

- [1] LI Z Z, LI Z B, YANG B, et al. Over 2% magnetic-field-induced strain in a polycrystalline $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ alloy prepared by directional solidification[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 780: 139170.
- [2] 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(13): 1966-1968.
- [3] PAGOUNIS E, SZCZERBA M J, CHULIST R, et al. Large magnetic field-induced work output in a NiMnGa seven-layered modulated martensite [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(15): 152407.
- [4] WANG X X, DING X, CHEN R R, et al. Synergism of in-situ reinforcement nanostructures in directionally solidified Ni-Mn-Ga shape memory alloys: Nanotwins, stacking faults, 9R phase and stress-induced twins[J]. *Acta Materialia*, 2025, 290: 120956.
- [5] 蓝宇, 王厚琦, 卢苇. NiMnGa 磁控形状记忆合金纵振式换能器[J]. *声学学报*, 2024, 49(2): 327-335.
LAN Yu, WANG Houqi, LU Wei. Longitudinal transducer driven by NiMnGa magnetic shape memory alloy[J]. *Acta Acustica*, 2024, 49(2): 327-335. (in Chinese)
- [6] ZHOU Y C, LONG J, FAN J L, et al. Crystallography, twinning elements and interface structure of hierarchical lamellar γ type martensite in Ni-Mn-Ga alloys [J]. *Materials Characterization*, 2024, 208: 113612.
- [7] ZHOU L, SCHNEIDER M M, GIRI A, et al. Microstructural and crystallographic characteristics of modulated martensite, non-modulated martensite, and pre-martensitic tweed austenite in Ni-Mn-Ga alloys [J]. *Acta Materialia*, 2017, 134: 93-103.
- [8] PAGOUNIS E, CHULIST R, SZCZERBA M J, et al. Over 7% magnetic field-induced strain in a Ni-Mn-Ga five-layered martensite [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(5): 052405.
- [9] SOZINOV A, LANSKA N, SOROKA A, et al. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga -based non-modulated martensite [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(2): 021902.
- [10] ZHANG X L, LI Z B, YANG B, et al. Reverse transformation crystallography of deformed martensite in Ni-Mn-Ga shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2023, 243: 118507.
- [11] LI X, HOU L, YANG S Y, et al. Microstructural, crystallographic, and mechanical characteristics in Ni-Mn-Ga alloys directionally solidified under a transverse magnetic field [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 142: 10-21.
- [12] ZHANG X L, LI Z B, WANG H L, et al. Tension induced detwinning of hierarchically twinned non-modulated martensite in Ni-Mn-Ga alloys[J]. *International Journal of Plasticity*, 2023, 167: 103662.
- [13] LIANG L, TONG W, XU J, et al. Evidence for austenite to non-modulated martensite transformation crystallography and variant organization in Ni-Mn-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2023, 254: 119022.
- [14] 董瑞峰, 郭宇墨, 贾慕臻, 等. Ti-62222 钛合金热变形行为及变形组织研究[J]. *铸造技术*, 2024, 45(10): 945-952.
DONG Ruifeng, GUO Yumo, JIA Muzhen, et al. Deformation behavior and microstructure evolution of the Ti-62222 alloy during hot deformation [J]. *Foundry Technology*, 2024, 45(10): 945-952. (in Chinese)
- [15] 高俊华, 杜云飞, 赵宇, 等. 奥氏体化温度对铁素体耐热钢时效过程中微观组织演化的影响[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2023, 44(6): 692-698.
GAO Junhua, DU Yunfei, ZHAO Yu, et al. Effects of austenitizing temperature on the microstructure evolution of modified ferritic heat-resistant steel upon aging treatment [J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2023, 44(6): 692-698. (in Chinese)
- [16] ZOU N F, LI Z B, ZHANG Y D, et al. Plastic defor-

- mation of Ni-Mn-Ga 7M modulated martensite by twinning & detwinning and intermartensitic transformation [J]. *International Journal of Plasticity*, 2018, 100: 1-13.
- [17] LI Z B, ZHANG Y D, ESLING C, et al. Determination of the orientation relationship between austenite and incommensurate 7M modulated martensite in Ni-Mn-Ga alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59 (7): 2762-2772.
- [18] 闫海乐, 黄晓明, 杨波, 等. NiMnIn 基磁致形状记忆合金晶体学研究进展[J]. *中国材料进展*, 2021, 40 (12): 996-1006.
- YAN Haile, HUANG Xiaoming, YANG Bo, et al. Research progress on crystallography of NiMnIn magnetic shape memory alloy[J]. *Materials China*, 2021, 40(12): 996-1006. (in Chinese)
- [19] 左良, 李宗宾, 闫海乐, 等. 多晶 Ni-Mn-X 相变合金的组织化与功能行为[J]. *金属学报*, 2021, 57(11): 1396-1415.
- ZUO Liang, LI Zongbin, YAN Haile, et al. Texturation and functional behaviors of polycrystalline Ni-Mn-X phase transformation alloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 57(11): 1396-1415. (in Chinese)
- [20] CHRISTIAN J W, MAHAJAN S. Deformation twinning[J]. *Progress in Materials Science*, 1995, 39 (1/2): 1-157.
- [21] ZHANG Y D, LI Z B, ESLING C, et al. A general method to determine twinning elements[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2010, 43(Pt 6): 1426-1430.
- [22] ZHANG Y D, ESLING C, ZHAO X Y, et al. Indirect two-trace method to determine a faceted low-energy interface between two crystallographically correlated crystals[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2007, 40(3): 436-440.
- [23] BOWLES J S, MACKENZIE J K. The crystallography of martensite transformations I [J]. *Acta Metallurgica*, 1954, 2: 129-137.
- [24] HANE K F, SHIELD T W. Microstructure in the cubic to monoclinic transition in titanium-nickel shape memory alloys [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47 (9): 2603-2617.
- [25] LI Z B, LI D, CHEN J X, et al. Crossing twin of Ni-Mn-Ga 7M martensite induced by thermo-mechanical treatment[J]. *Acta Materialia*, 2020, 185: 28-37.
- [26] BHATTACHARYA K. Microstructure of martensite: Why it forms and how it gives rise to the shape-memory effect[M]. Oxford: Oxford University Press, 2003.