

Ni₅₂Ga₂₈Fe_{20-x}Co_x 合金的马氏体相变和磁性转变 *

罗丰华¹⁾ 陈嘉砚²⁾ 及川胜男²⁾ 石田清仁³⁾

1) 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083

2) 钢铁研究总院结构材料研究所, 北京 100081

3) 东北大学工学部材料科学系, 仙台 980-8579, 日本

摘要 利用金相和 SEM 显微组织分析技术, 示差扫描量热法 (DSC) 和振动磁力计 (VSM) 考察了 Ni₅₂Ga₂₈Fe_{20-x}Co_x 合金中 Co 元素含量 x 对马氏体相变和铁磁性转变的影响, 用粉末 X 射线衍射方法 (XRD) 分析马氏体相的结构类型. 在 $x \leq 6$ 的范围内 Co 代替 Fe 能够显著提高 Ni₅₂Ga₂₈Fe_{20-x}Co_x 合金的马氏体相变温度, 对铁磁性转变 Curie 点的影响不大. x 每增加 1 可以使马氏体相变温度提高 50—60 K. 低温淬火 (773 K/1 h) 对 Ni₅₂Ga₂₈Fe_{20-x}Co_x 合金马氏体相变温度的影响不大, 但使合金的 Curie 点提高 20—30 K. 粉末 XRD 分析表明该合金系列经 1423 和 773 K 两种温度处理后都只出现 L1₀(2 M) 马氏体.

关键词 铁磁性记忆合金, Ni-Ga-Fe-Co 合金, L1₀ 马氏体相

中图分类号 TG139.6

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)01-0093-06

MARTENSITIC TRANSFORMATION AND MAGNETIC TRANSITION OF Ni₅₂Ga₂₈Fe_{20-x}Co_x ALLOY

LUO Fenghua¹⁾, CHEN Jiayan²⁾, OIKAWA Katsunari³⁾, ISHIDA Kiyohito³⁾

1) State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083

2) Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081

3) Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

Correspondent: LUO Fenghua, associate professor, Tel: (0731)8830714,

E-mail: fenghualuo@mail.csu.edu.cn

Supported by the Industrol Technology Research Grant Programme in 2002 from ENDO of Japan

Manuscript received 2005-04-25, in revised form 2005-08-19

ABSTRACT The effects of Co content x on the martensitic and magnetic transition of Ni₅₂Ga₂₈Fe_{20-x}Co_x alloys were investigated by optical micrography, SEM, DSC and VSM methods. The structure type of martensitic phase was determined by powder X-ray diffraction (XRD). Martensitic transformation temperatures of Ni₅₂Ga₂₈Fe_{20-x}Co_x alloys could be elevated quickly by the substitute of Co for Fe element in the Co content range of $x \leq 6$, whereas their curie points are unchanged. x value increased by 1 can increase the martensitic transformation temperature by 50—60 K. Annealing at 773 K for 1 h doesn't change the martensitic transformation temperatures of studied alloys but increases their Curie points by 20—30 K. XRD patterns showed that only L1₀ (2 M) type of martensitic phases appeared in powder samples both annealed at 1423 K and at 773 K.

KEY WORDS ferromagnetic shape memory alloy, Ni-Ga-Fe-Co alloy, L1₀ martensitic phase

铁磁性形状记忆合金是一类新型的机敏功能材料, 自从 1996 年在铁磁性形状记忆合金 (FMSA)Ni-Mn-Ga 单晶观察到 0.2% 应变后^[1], FSMA 成为与压电、磁致伸缩和温控形状记忆材料并列的新型驱动材料, 成为前沿

性研究对象. FSMA 合金既具有传统形状记忆合金的大回复应变的特点, 又具有磁致作用高响应频率的特点, 使其有可能在声纳、微位移器、线性马达、微波器件、控制振动和噪声、机器人和智能结构等诸多领域有重要应用.

最先测出有巨大的磁致应变 (6%) 的 Heusler 合金是 Ni₂MnGa, 它已成为近年 FSMA 的主要研究对象^[2], 大量的实验和理论工作都是围绕 Ni₂MnGa 和其非化学计量比合金展开的, 文献^[3]比较详尽地总结了 FSMA 的研究进展. 但是系列化合物 Ni₂MnGa 制备时极易产

* 日本能源与产业技术综合开发机构 2002 年度产业技术研究项目
收到初稿日期: 2005-04-25, 收到修改稿日期: 2005-08-19
作者简介: 罗丰华, 男, 1969 年生, 副教授, 博士

生成成分偏析, 在热处理时也会因为 Mn, Ga 元素的损失而造成成分不均, 而该类化合物的转变温度 (马氏体相变温度 T_m 和 Curie 点 T_C) 对成分敏感性大, 因此很难精确控制该合金的转变温度, 并且材料脆性很大, 很难加工成丝材和箔材, 限制了该合金的实际应用. 为此, 一方面采取一些改进措施, 如添加其他元素、采用复合方法等, 以改善 Ni_2MnGa 化合物的韧性, 但成效甚微. 另一方面, 相继提出了 Ni_2MnAl ^[4], $Fe-Pd$ ^[5], Fe_3Pt ^[6], $Co-Ni-Ga$ ^[7], $CoNiAl$ ^[8], $NiGaFe$ ^[9] 等新型 FSMA 合金. 其中 Ni_2MnAl , $Fe-Pd$ 和 Fe_3Pt 由于脆性和价格昂贵, 难以实际应用. 具有双相组织的 $Co-Ni-Ga$, $Co-Ni-Al$ 合金体系虽然有较好的热、冷加工特性, 但是它们的磁致应变很低, 只有 10^{-4} 数量级^[10-12], 比 $NiMnGa$ 和 $Fe-Pd$ 等合金体系低得多^[12].

近年来, Oikawa 等^[9,13] 提出的 $Ni-Ga-Fe$ 合金受到较多的关注, 与 $Ni-Mn-Ga$ 合金相比, $Ni-Ga-Fe$ 合金具有良好冷、热加工塑性; 并且由于合金中不含易在制备和热处理过程中损失的 Mn 元素, $Ni-Fe-Ga$ 合金的合金成分和转变温度 (T_m 和 T_C) 易于控制. β 结构 $Ni-Fe-Ga$ 合金体系马氏体相变特征主要是 $B2$ 或 $L2_1$ Heusler 结构向 $10M$ 或 $14M$ 结构转变^[13,14], 但是由于等化学量比 Ni_2GaFe 合金处于 $\beta + \gamma$ 两相区^[14] 而得不到完全的 $L2_1$ Heusler 结构; $Ni-Ga-Fe$ 单晶马氏体变体重排的最小压缩应力只有 3 MPa ^[15], 且具有高磁晶各向异性^[16]; 用快速凝固制备等化学量比 Ni_2GaFe 合金^[17] 发现 $14M$, $10M$ 和 $12M$ 马氏体^[18]; 利用第一原理计算演示了 Ni_2GaFe 的电子结构^[19], 推断合金中的 Fe 原子像 Ni_2MnGa 合金中的 Mn 原子一样形成磁矩. 总的来说 $Ni-Ga-Fe$ 合金在相变和磁学特征方面与 $Ni-Mn-Ga$ 合金非常相似, 有望获得大的磁致应变, 尽管目前单晶 $Ni-Ga-Fe$ 合金测得的最大磁致应变只有 0.02% ^[20].

β 相 $Ni-Ga-Fe$ 合金 T_m 和 T_C 化学成分和母相结构有序度所决定, 当母相的 Curie 点提高到室温时, 合金的马氏体相变温度很难提高到室温^[21], 也就是说三元 $Ni-Ga-Fe$ 合金的转变温度 (T_m, T_C) 偏低, 从而不利于 $Ni-Ga-Fe$ 合金的实用化. 在 $Ni-Ga-Fe$ 合金基础上添加四元磁性基本元素 Co, 研究 Co 对该合金的相变和磁学特征的影响很有必要. 对 $Ni_{54-x}Ga_{27}Fe_{19}Co_x$ ($x=3-6$) 的研究^[22] 表明 Co 代替 Ni 元素降低马氏体相变温度和提高 Curie 点. 本文研究 $Ni_{52}Ga_{28}Fe_{20-x}Co_x$ 合金的相变和铁磁转变行为, 主要考察 Co 代替同为磁性基本元素 Fe 的作用.

1 实验方法

采用电弧熔炼炉在氩气保护气氛下制备成分为 $Ni_{52}Ga_{28}Fe_{20-x}Co_x$ (x 分别为 0, 3, 6, 9, 11, 14) 的 6

种合金 (原子分数, %), 每个合金反复翻转熔炼 5 次, 以确保成分均匀. 质量大约 30 g 的纽扣状坯料盛放在高纯氧化铝器皿中, 然后在氩气气氛中 1373 K 温度下均匀化退火 24 h, 均匀化保温处理后以 60 K/min 的速度冷却到室温, 再切成小块供研究使用.

根据 $Ni-Fe-Ga$ 合金的相变规律^[9,21], 采用两种淬火制度, 即 1423 K/1 h 的高温淬火制度和 1423 K/1 h 淬火后再在 773 K/1 h 处理的低温淬火制度. 淬火处理前, 将试样密封在石英玻璃管之中, 抽真空之后充入适量的 Ar 气.

显微组织分析同时采用光学金相显微镜和扫描电子显微镜方法分析. 金相试样的侵蚀液为 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (10 g) + HCl (25 ml), 再加蒸馏水至 100 ml.

采用振动磁力计 (VSM) 测定试样的铁磁性转变 Curie 点 T_C . 测定时升温速度为 2 K/min. 采用示差扫描量热法 (DSC) 测定淬火试样的马氏体相变温度, 测定时升温和降温的速度都为 10 K/min. DSC 测定时采用 VSM 测定完成后的样品, 以保证实验结果的可比性.

X 射线衍射物相分析的样品为粉末采用样品, 先用玛瑙研钵研磨成不超过 $150\ \mu\text{m}$ 的粉末, 然后真空密封于石英管中, 然后再进行相同的淬火热处理.

2 实验结果

图 1 为 6 种研究合金在两种温度淬火处理后的升温热磁 ($M-T$) 曲线, 铁磁转变 Curie 点的温度 (T_C) 为磁感应强度对温度的微分与温度曲线, 即 $dM/dT-T$ 曲线最低值的温度, 对应于图 1 中升温过程 M 值迅速下降阶段拐点温度. 每条 $M-T$ 曲线上对应的 Curie 点大致在图 1 中箭头所指位置, 计算出的 Curie 点列于表 1 中.

图 2 为 $Ni_{52}Ga_{28}Fe_{20-x}Co_x$ ($x=0, 3, 6$) 3 种低 Co 含量合金的升降温过程中的 DSC 曲线. 马氏体相变开始温度 (M_s) 和结束温度 (M_f), 以及逆马氏体相变开始温度 (A_s) 和结束温度 (A_f) 分别在图 1 中用箭头指出, 详细的数据列于表 1 中. 从图 2 和表 1 可以看出, 随着 Co 元素代替 Fe 元素含量的增加, 合金的马氏体相变温度迅速提高. $x=9, 11, 14$ 高 Co 含量合金在 DSC 测定的温度范围 ($\geq 773\text{ K}$) 没有发现与相变对应的吸 / 放热峰, 但显微组织观察合金基体出现表面浮凸的孪晶组织 (图 3), 因此可以推断这 3 种合金具有更高的马氏体相变温度.

将表 1 中的数据绘制于图 4 中, 并用 $T_m = (M_s + A_f)/2$ 来表示马氏体相变温度. 同时在图 4 中描述出了研究合金 4 种基体相状态所处的温度 - 成分区域, 即顺磁母相 β_{para} 、铁磁性母相 β_{ferro} 、顺磁马氏体相 β'_{para} 和铁磁性马氏体 β'_{ferro} 所对应的温度和成分范围. 从图 4 可以看出, $x \geq 9$ 的 Co 元素代替 Fe 元素对 $Ni_{52}Ga_{28}Fe_{20}$ 合金的 Curie 点影响不大, 进一步提高 Co 元素含量 ($>9\%$) 使 Curie 点降低. 但是 Co 元素能显著提高合金的马氏体

相变温度, $x \leq 6$ 范围内, x 每增加 1 可使马氏体相变温度提高约 50 K.

低温淬火 (773 K/1 h) 对合金马氏体相变温度的影

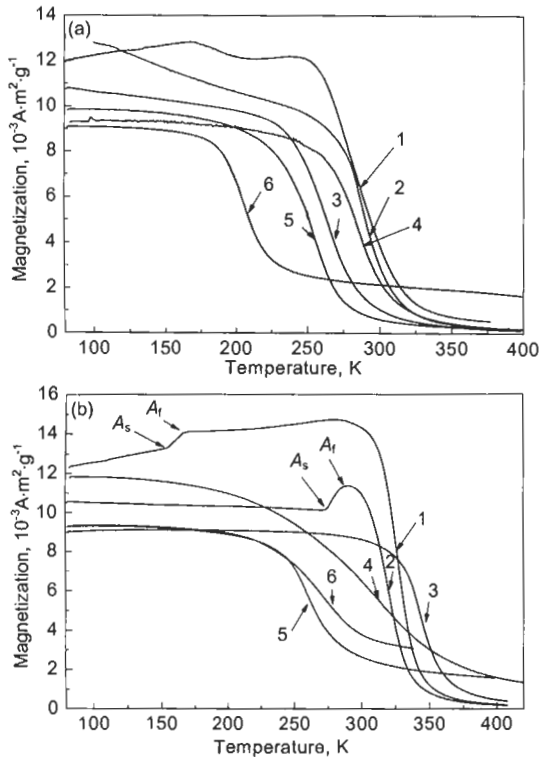


图 1 外磁场为 4×10^4 A/m 下的升温热磁曲线

Fig.1 Thermomagnetization curves of the alloys $\text{Ni}_{50}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{20-x}\text{Co}_x$ quenched from 1423 K/1 h (a) and 773 K/1 h (b) in a magnetic field of 4×10^4 A/m

- 1— $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{20}$, 2— $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{17}\text{Co}_3$,
- 3— $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{14}\text{Co}_6$, 4— $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{11}\text{Co}_9$,
- 5— $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_9\text{Co}_{11}$, 6— $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_6\text{Co}_{14}$

响不大, 但可以使合金的 Curie 点提高 20—30 K(见表 1, 图 4)。低温处理使合金 Curie 点升高的情况在其他研究中也发现^[9,21], 一般认为是由于 B2→L2₁ 有序化或马氏体相变引起的, 即同一成分合金 L2₁ 相的 Curie 点高于 B2 结构相, 或者马氏体相的 Curie 点高于母相^[9,21]。从图 4 可以看出, 发生铁磁转变时, $x=0$ 和 $x=3$ 的合金处于母相状态, 而其它 4 个合金处于马氏体状态, 因此

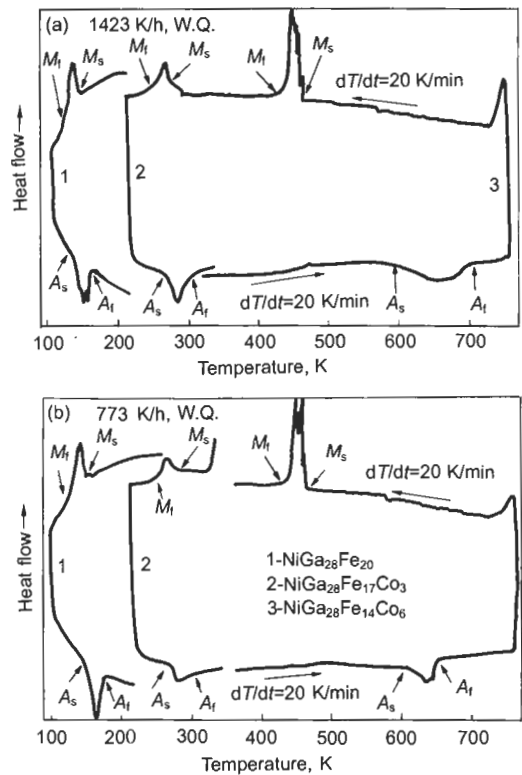


图 2 升、降温过程中的 DSC 曲线

Fig.2 Differential scanning calorimetry scans of tested alloys quenched from 1423 K/1 h (a) and 773 K/1 h (b) during heating and cooling

表 1 研究合金的相变温度和 Curie 点

Table 1 Martensitic transformation temperatures and Curie points of the tested alloys

Alloy	Annealing condition, K/1 h	Transformation temperature, K					
		T_C	M_s	M_f	A_s	A_f	T_m
$\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{20}$	1423	278	144	126	138	161	152
	773	326	152	131	153	179	165
$\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{17}\text{Co}_3$	1423	287	280	256	269	302	291
	773	321	276	253	272	297	287
$\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{14}\text{Co}_6$	1423	263	459	436	516	702	580
	773	343	459	436	577	646	553
$\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{11}\text{Co}_9$	1423	283					
	773	311					
$\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_9\text{Co}_{11}$	1423	251					
	773	262					
$\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_6\text{Co}_{14}$	1423	201					
	773	270					

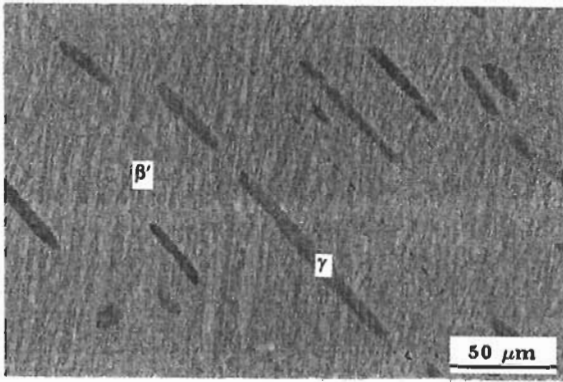


图3 $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_6\text{Co}_{14}$ 合金 1423 K 淬火后的 SEM 照片
Fig.3 SEM picture of twins in $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_6\text{Co}_{14}$ alloy quenched from 1423 K

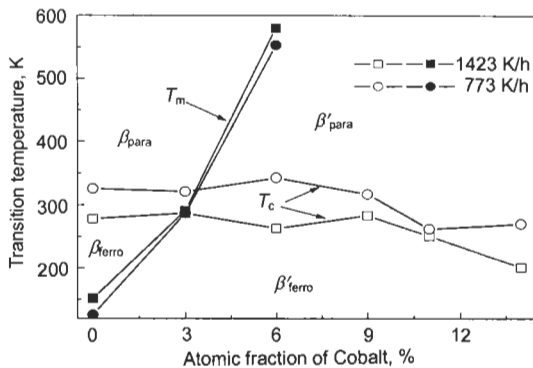


图4 Co 含量对马氏体相变温度和 Curie 点的影响
Fig.4 Influences atomic fraction of cobalt martensitic transformation temperatures and Curie points

可以认为淬火温度对 Curie 点的影响与是否发生马氏体相变无关, 而主要取决于低温淬火所引起的有序度变化。由于 Ni, Ga, Fe 等元素对 X 射线的反射本领基本相同, 不能用来确定它们在点阵中位置, 因此 XRD 无法分辨这类合金的 $\text{B2} \rightarrow \text{L}_{21}$ 相有序化程度^[23], 需要用中子衍射或 TEM 选区衍射分析才能确定。

从图 1a 可知, 除 $x=14$ 的合金外, 其他 5 种合金随温度升高发生顺磁转变后磁感应强度接近于零, 可以认为这 5 种合金在 1423 K 淬火后基本上为单相合金, 而 $x=14$ 的合金中发生顺磁转变后还有较高的磁感应强度, 表明其组织中存在其它磁性相, 显微组织观察证实 $x=11$ 和 $x=14$ 合金中有第二相存在 (图 3), 前者只有少量第二相出现在试样的表层, 因而没有在 VSM 结果中反映出来。经 773 K/1 h 淬火处理后, $x=9, 11, 14$ 高 Co 含量合金发生顺磁转变后都有较高的剩余磁感应强度 (图 1b), 表明这 3 种合金中都残存其它磁性析出相。与 1423 K/1 h 的结果相比, 773 K/1 h 处理促进了第二相的析出。

粉末 XRD 分析表明, 研究合金在两种淬火温度处理后的马氏体相都是 L_{10} (2M) 的晶体结构类型, 没有出现类似于 Ni-Ga-Fe 合金体系低温处理所出现的 10M 与

14M 调幅结构峰。对于 1423 K/1 h 淬火后的粉末试样, $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{20}$ 合金 (图 5a) 为 B2 单相结构, 这与 DSC, VSM 和金相显微组织观察的结果是一致的。从图 5a 可以看出, 一方面在 $x=3$ 时粉末试样中就出现 γ 相, 而金相和 VSM 的结果表明研究合金中只有 $x=14$ 的合金中才出现铁磁性第二相 (图 1a, 图 3)。由于 γ 相的 Curie 点 (≥ 723 K) 高于 β 与 β' 相, 第二相 XRD 峰与面心立方结构 γ 相一致, 因此认为合金中的第二相为 γ 相。另一方面, $x=6$ 的粉末试样中仍然存在 B2 结构的母相衍射峰, 而 DSC 的结果表明该合金的马氏体相变温度高于 430 K。对于 773 K/1 h 淬火后的粉末试样, XRD 的结果 (图 5b) 表明即使是不含 Co 的 $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{20}$ 合金中都出现了 γ 相, 并且马氏体相变的温度进一步降低, $x=11$ 合金中都还存在 B2 结构的母相衍射峰。可见, 该合金经粉末化后促进了 γ 相的析出, 同时使马氏体相变的温度降低, 并且在 773 K/1 h 低温处理时有更多的 γ 相的析出。

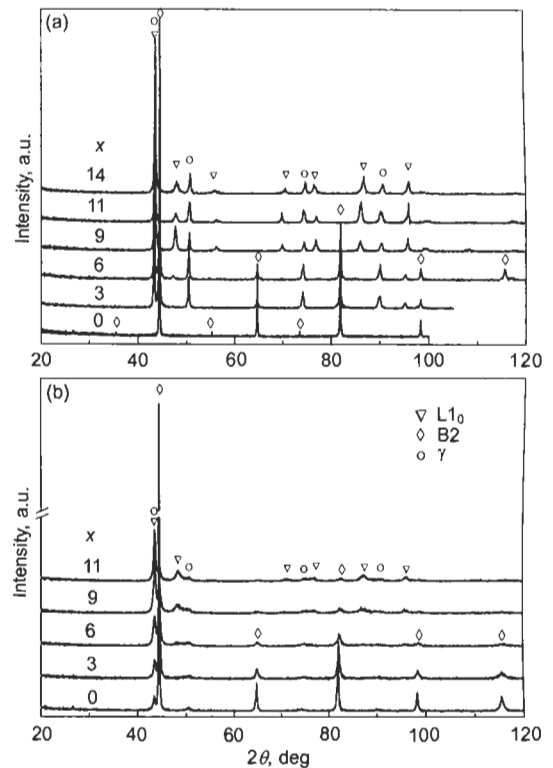


图5 粉末样品 1423 K/1 h 和 773 K/1 h 淬火后的 X 射线衍射图
Fig.5 XRD patterns of powder samples quenched from 1423 K/1 h (a) and 773 K/1 h (b)

3 讨论

在 $x \geq 6\%$ 范围内 Co 元素代替 Fe 元素能够显著提高研究合金的马氏体相变温度, 并且对铁磁性转变 Curie 点的影响不大。 x 每增加 1 可以造成马氏体相变温度提高 50—60 K。Ni-Ga-Fe 合金具有很多与 Ni-Mn-Ga

合金相似的磁学和相变特征,并且具有一定的加工变形能力,是非常有应用前景的铁磁性形状记忆合金.但是这个合金作为铁磁性形状记忆合金最基本的两个条件,即马氏体相变温度 T_m 和 Curie 点 T_C 不够高,以至于很难获得 $T_C > T_m \geq$ 室温的 NiGaFe 合金,以保证该合金能在室温附近进行磁控响应的应用与研究.本研究发现 Co 元素代替 Fe 元素同时能提高 NiGaFe 三元系的马氏体相变温度,并在一定成分范围内保持 Curie 点,为该合金的实际应用提供保障.图 1b 和表 1 所示 $x=3$ 合金 773 K/h 处理的 Curie 点为 321 K,马氏体相变和逆马氏体相变在室温附近,在室温下就能够实现外磁场诱导马氏体相变和外磁场去除后的逆马氏体相变的磁控过程.

一般认为马氏体相变温度随合金平均 (s+d) 电子浓度 e/a 增加而增加^[24].Co 元素对 NiGaFe 系合金马氏体相变温度的提高也可以用同样的方法解释.原子的 (s+d) 电子数分别按 $e=10(\text{Ni})$, $e=9(\text{Co})$, $e=8(\text{Fe})$ 和 $e=3(\text{Ga})$ 计算. Co 元素代替 Fe 元素使平均 d 电子浓度增加,马氏体相变温度也增加.对于粉末试样,粉末化后促进了 γ 相的析出,由于 γ 相是相对 β/β 相更富 Ni 的相,因此 γ 相的析出相对地减少了基体相中的高 (s+d) 电子浓度的元素,从而降低基体相的平均 (s+d) 电子浓度,使合金的马氏体相变温度降低,这与 XRD 的结果一致.至于粉末化促进 γ 相析出的原因,有待于进一步研究查明.

Ni-Ga-Fe 合金在约 970 K 发生 $B2 \rightarrow L2_1$ 的有序转变,并发生 $L2_1 \rightarrow 14 M$ 或 $10 M$ 的马氏体相变^[9,14,21], $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ 经 673 K/1 h 处理后的 TEM 观察也出现了 14 M 马氏体结构,虽然也存在部分 $L1_0(2 M)$ 结构^[22].本研究采用粉末 XRD 方法,研究 Co 元素对 NiGaFe 系合金马氏体相变结构类型的影响,发现高温 (1423 K) 和低温 (773 K) 淬火后都只出现 $L1_0(2 M)$ 结构类型的 XRD 峰.本研究采用可控温度技术,动态连续观察了 $x=3$ 合金马氏体相变过程的形貌变化,结果发现该合金 1423 K/1 h 和 773 K/1 h 处理后的马氏体形貌完全不同,图 6 给出了该合金两种温度处理后在 233 K 观察到的马氏体形貌.可见经低温处理后,合金可能具有与高温处理不同的马氏体结构类型.粉末 XRD 只观察到 $L1_0(2 M)$ 马氏体相结构类型,可能有两个方面原因:一方面,随着 Co 含量的增加,可能像 Co-Ni-Ga 合金一样发生 $B2 \rightarrow L1_0(2 M)$ 相变^[25],但由于粉末化后马氏体相变温度降低,没有观察到低 Co 含量合金的马氏体相衍射峰,不能证实推断是否正确;另一方面,可能由于该类合金粉末化后表面能增加,改变了相变的驱动力,因此,从本质上只诱发 $B2 \rightarrow L1_0(2 M)$ 相变.由于马氏体相结构类型同样是影响铁磁性形状记忆合金特性的重要因素,因

此有必要进行更深入的研究工作.

$x \geq 9$ 范围内 Co 元素代替 $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{20}$ 合金中的 Fe 元素基本上不改变合金的 Curie 点,由于 Co 和 Fe 同为磁性元素,等原子比的 Co 代替 Fe 元素可能占据晶体结构中相同的阵点位置,因而对 Curie 点影响不大.当 Co 含量 $x \geq 9\%$ 时,由于有新的 γ 相析出而使阵点成分发生变化,导致 Curie 点降低. $\text{Ni}_{49}\text{Ga}_{27}\text{Fe}_{18}\text{Co}_6$ 单晶的磁晶各向异性常数达到 $1.2 \times 10^{-5} \text{ J/m}^3$,磁晶各向异性也是磁控记忆合金的基本要求,同时研究表明 Co 元素代替 $\text{Ni}_{55}\text{Ga}_{27}\text{Fe}_{18}$ 合金中部分 Ni 元素可是使 Curie 点略有提高^[22],这可能与磁性元素的含量增加有关.作者和合作者还开展了 $\text{Ni}_{55-x}\text{Ga}_{27}\text{Fe}_{19}\text{Co}_x$ 和 $\text{Ni}_{51}\text{Ga}_{27}\text{Fe}_{22-x}\text{Co}_x$ 合金系列饱和磁感应强度的研究工作^[26],发现 Co 代替 $\text{Ni}_{55}\text{Ga}_{27}\text{Fe}_{19}$ 合金中 Ni 元素提高饱和磁感应强度,代替 $\text{Ni}_{51}\text{Ga}_{27}\text{Fe}_{22}$ 合金中 Fe 元素降低饱和磁感应强度.本研究发现 Co 元素代替 $\text{Ni}_{50}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{22}$ 合金中 Fe 元素对磁感应强度的影响比较复杂(见图 1),低含量的 Co 提高磁感应强度,而高含量的 Co 降低磁感应强度.由于磁学性质同样是影响铁磁性形状记忆合金特性的重要因素,有必要进行更系统的研究.

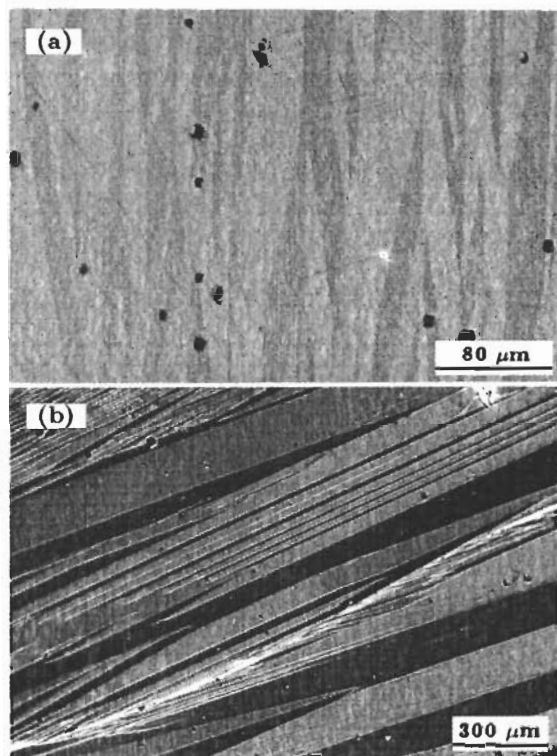


图 6 1423 K/h 和 773 K/h 淬火后 $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{17}\text{Co}_3$ 合金的马氏体形貌

Fig.6 Martensite metallographies of martensite in $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{17}\text{Co}_3$ alloy quenched from 1423 K/h (a) and 773 K/h (b), observed at 233 K

4 结论

(1) 在 $x \geq 6$ 范围内 Co 元素代替 Fe 元素能够显著提高 $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{20}$ 合金的马氏体相变温度, 对铁磁性转变 Curie 点的影响不大. x 每增加 1 可以使马氏体相变温度提高 50—60 K.

(2) 低温淬火 (773 K/1 h) 对 $\text{Ni}_{52}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{20-x}\text{Co}_x$ 合金马氏体相变温度的影响不大, 但使合金的 Curie 点提高 20—30 K.

(3) 粉末 XRD 分析的结果表明, 研究合金在两种淬火温度处理后的马氏体相都是 $\text{L1}_0(2\text{M})$ 的晶体结构类型, 合金经粉末化后促进了 γ 相的析出, 同时使马氏体相变的温度降低, 并且 773 K/1 h 低温淬火有更多的 γ 相的析出.

参考文献

- [1] Ullakko K, Huang J K, Kanter C, Kokorin V V, O'Handley R C. *Appl Phys Lett*, 1996; 69: 1966
- [2] Sozinov A, Likhachev A A, Lanska N, Ullakko K. *Appl Phys Lett*, 2002; 80: 1746
- [3] Vasil'ev A N, Buchel'nikov V D, Takagi T, Khovailo V V, Rstrin E I. *Phys Uspekhi*, 2003; 46: 559
- [4] Morito S, Kakeshita T, Hirata K, Otsuka K. *Acta Mater*, 1998; 46: 5377
- [5] James R D, Wuttig M. *Philos Mag*, 1998; 77A: 1273
- [6] Kakeshita T, Takeuchi T, Fukuda T, Saburi T, Oshima R, Muto S, Kishio K. *Mater Trans JIM*, 2000; 41: 882
- [7] Wuttig M, Li J, Craciunescu C. *Scr Mater*, 2001; 44: 2393
- [8] Oikawa K, Wulff L, Iijima T, Gejima F, Ohmori T, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K. *Appl Phys Lett*, 2001; 79: 3290
- [9] Oikawa K, Ota T, Ohmori T, Tanaka Y, Morito H, Fujita A, Kainuma R, Fukamichi K, Ishida K. *Appl Phys Lett*, 2002; 81: 5201
- [10] Sato M, Okazaki T, Furuya Y, Wuttig M. *Mater Trans JIM*, 2003; 44: 372
- [11] Morito H, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K. *Appl Phys Lett*, 2002; 81: 1657
- [12] Liang Y, Sutou Y, Wada T, Lee C, Taya M, Mori T. *Scr Mater*, 2003; 48: 1415
- [13] Oikawa K, Ota T, Sutou Y, Ohmori T, Kainuma R, Ishida K. *Mater Trans JIM*, 2002; 43: 2360
- [14] Omori T, Kamiya N, Sutou Y, Oikawa K, Kainuma R, Ishida K. *Mater Sci Eng*, 2004; A378: 403
- [15] Sutou Y, Kamiya N, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K. *Appl Phys Lett*, 2004; 84: 1275
- [16] Morito H, Fujita A, Fukamichi K, Ota T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K. *Mater Trans JIM*, 2003; 44: 661
- [17] Liu Z H, Zhang M, Cui Y T, Zhou Y Q, Wang W H, Wu G H, Zhang X X, Xiao G. *Appl Phys Lett*, 2003; 82: 424
- [18] Li J Q, Liu Z H, Yu H C, Zhang M, Zhou Y Q, Wu G H. *Solid State Commun*, 2003; 126: 323
- [19] Liu Z H, Hu H N, Liu G D, Cui Y T, Zhang M, Chen J L and Wu G H. *Phys Rev*, 2004; 69 B: 134415
- [20] Morito H, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K. *Appl Phys Lett*, 2003; 83: 4993
- [21] Oikawa K, Omori T, Kainuma R, Ishida K. *J Magn Magn Mater*, 2004; 272-276: 2043
- [22] Morito H, Oikawa K, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K, Takagi T. *J Magn Magn Mater*, 2005; 290-291: 850
- [23] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L, Peak M S. *Philos Mag*, 1984; 49B: 295
- [24] Wutting M, Liu L, Tsuchiya K, James R D. *J Appl Phys*, 2000; 87: 4707
- [25] Chernenko V A, Pons J, Cesari E, Zsimechuk I K. *Scr Mater*, 2004; 50: 225
- [26] Oikawa K, Imano Y, Chernenko V A, Luo F H, Omori T, Kainuma R, Ishida K. *Submitted to Mater Trans JIM*