

$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_x$ 单晶在室温和 100℃ 高温的超弹性研究 *

代学芳 刘国栋 柳祝红 吴光恒† 陈京兰

(中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

(2005 年 1 月 20 日收到 2005 年 3 月 23 日收到修改稿)

制备了四元铁磁性 Heusler 合金 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_x$ ($x = 0, 1.5, 2, 2.5$) ,发现材料具有很好的机械性能,在加压、弯曲和扭曲时都展现出很好的超弹性.室温时,在压力作用下, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_2$ 单晶样品在 [001] 和 [110] 方向分别具有约 4% 和 6.7% 的完全可恢复应变. $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_{1.5}$ 单晶样品在室温下沿 [001] 和 [110] 方向的应力与应变 σ - ϵ 曲线的平台部分较缓,但升温到 100℃ 时, σ - ϵ 曲线中表示超弹性应变的平台变平. $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_{2.5}$ 成分的单晶在 [001] 方向可得到 5.5% 的超弹性应变.同时以上材料都显示出了明显的弹性各向异性.

关键词:铁磁性 Heusler 合金,超弹性, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_x$

PACC:7500 8185

1. 引言

近年来,铁磁性形状记忆合金在智能材料中被广泛应用,除了 NiMnGa 之外许多新的铁磁性形状记忆合金如 FePt^[1], NiFeGa^[2], CoNiAl^[3,4], CoNiGa^[5,6] 等被相继发现.目前,由于三元铁磁性形状记忆合金 CoNiGa 具有良好的机械性能和磁场依赖性^[7,8],所以具有广泛的应用价值,越来越受到人们的关注.形状记忆效应和超弹性是形状记忆合金的两个重要性质,也是形状记忆合金的两个重要应用方面.在 CoNiGa 合金中曾经观察到了大于 4% 的超弹性应变^[7],而对于其四元掺杂的材料研究较少,尤其是关于超弹性方面至今未见报道.在 NiMnGa 中掺入少量的 Fe 可以优化材料的性能^[9,10],在本文工作中我们在 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}$ 中掺入 Fe 元素,生长了系列 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_x$ 单晶,以期提高材料的应用性能.结果发现少量 Fe 元素掺入到 CoNiGa 合金中,能够降低材料的脆性,增强其延展性,使材料不仅在压力下具有良好的超弹性而且还具有非常好的弯曲和扭曲超弹性.同时发现材料还具有很大的弹性各向异性.

2. 实验方法

为了有利于实验的开展,我们选择了相变温度高于室温的 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}$ 成分进行不同 Fe 含量掺杂,以期得到相变温度略低于室温的样品,从而有利于在室温下获得好的超弹性性能.其具体成分配比和材料制备方法是:将纯度在 99.95% 以上的 Co, Ni, Fe 和 Ga 单质分别按 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_x$ ($x = 0, 1.5, 2, 2.5$) 成分配料,利用 MCGS-3 设备,采用提拉法在高纯氩气中沿 [001] 方向生长单晶样品.其生长参数为:生长速率为 15—30mm/h,籽晶杆转速为 30r/min.为保证合适的深过冷生长,单晶生长的温度梯度在 50—120℃/cm 范围内进行调整.单晶的取向由 x 射线背反射 Laue 法确定.利用电弧线切割方法,沿 [001] 方向切成约 1mm × 1mm × 5mm 的条进行交流磁化率的测量;将生长的单晶样品切成长轴方向沿 [001] 方向,侧面为 (110) 面的 1mm × 3mm × 5mm 薄片进行压力实验;另外切长度方向沿 [001] 方向的 1mm × 1mm × 10mm 长条形样品进行扭曲和弯曲实验.采用标准电阻应变计技术测量样品应变随温度的变化,在压力下的超弹性用高压应变仪测量.

* 国家自然科学基金(批准号 50471056)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: usem201@aphy.iphy.ac.cn

3. 结果和讨论

由于 CoNiGa 合金倾向于 B2 和 γ 相两种结构共存^[4,11], 而我们也发现铁的加入使 γ 相更容易出现, 因此, 单晶生长要求一定的深过冷, 即: 凝固的过冷度应较常规生长时大一些, 也就是熔体的实际凝固温度要低一些, 实现的方法通常是将生长界面的温度梯度降低, 使熔体中的原子得以在较低的温度成核. 图 1(a) 示出在过冷度不够深的(温度梯度在 $100^\circ\text{C}/\text{cm}$ 左右)的情况下生长的晶体中出现了大量的 γ 相, 这样的生长条件, 不能得到单晶. 但是, 将温度梯度从 $100^\circ\text{C}/\text{cm}$ 降至 $60^\circ\text{C}/\text{cm}$ 时, γ 相就可以消除, 此时晶体变为纯相, 这样就在梯度变化的位置形成了纯相与杂相区明显的分界. 如图 1(b) 所示. 综上所述, 当过冷条件合适的时候, 可以获得高完整性的单晶. 细心地控制单晶生长初期接籽晶的条件, 使生长开始时就没有 γ 相产生, 就可以获得高质量的单晶.

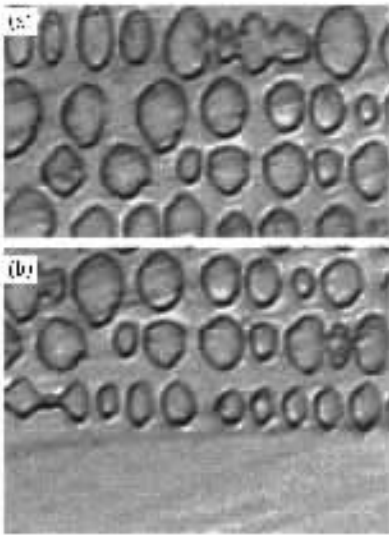


图 1 有杂相的晶体 (a), 纯相与杂相的分界区 (b)

图 2 给出了 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 1.5, 2, 2.5$) 四种成分的单晶样品的交流磁化率曲线. 从图中可以看出, 不加入 Fe 的 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}$ 样品相变温度约为 350K, 随着 Fe 含量的增加, 材料的相变温度逐渐降低, 这说明 Fe 的加入使立方母相结构更加稳定, 所以要使其发生相变需要更大的驱动力. Fe 的掺入提高了材料的电子与原子的浓度比 e/a , 这与 NiMnGa 里的 Fe 对相变温度的影响结果一致^[12], 但与 Wuttig

等人的工作所指出的相变温度随 e/a 的升高而降低的规律相反^[13].

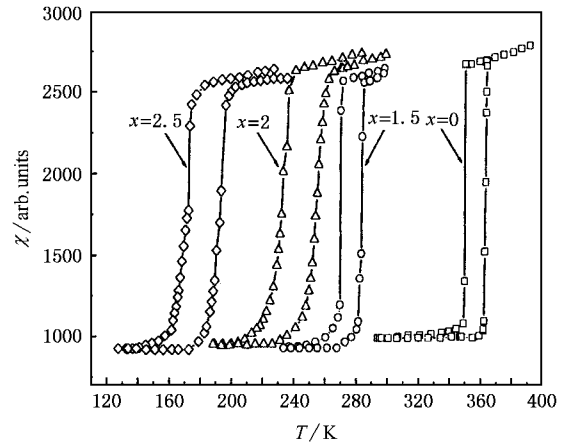


图 2 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 1.5, 2, 2.5$) 单晶自由样品的交流磁化率曲线

图 3 是 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_2$ 单晶样品沿 [001] 和 [110] 两个方向压缩的 σ - ϵ (σ 为施加的应力, ϵ 为应变) 曲线. 沿 [001] 方向材料母相的弹性模量约为 14GPa, 而沿 [110] 方向的弹性模量为 6GPa, 这么大的差别, 说明了单晶具有很强的弹性各向异性. 在 [001] 方向, 当压应力达到 96MPa, 能量密度 (计算公式为 $1/2\sigma\epsilon$) 为 $4.6 \times 10^{-1} \text{J}/\text{cm}^3$ 时发生相变. 在 [110] 方向, 相变临界压力和能量密度分别为 145MPa 和 $1.9 \text{J}/\text{cm}^3$, 均比 [001] 方向高得多. 另外, 我们还可以看到 [001] 方向的应力滞后约为 75MPa, 而 [110] 方向的应力滞后约为 140MPa, 将近 2 倍于 [001] 方向的滞后, 表明 [001] 方向应变时的能量损耗较小, 而 [110] 方向的能量损耗约是 [001] 方向的 2.7 倍. 在超弹性方面 [001] 方向大约有 4% 的超弹性应变, 平台部分的应变为 3.4%, 而 [110] 方向的超弹性应变可达 6.7%, 其中平台部分的应变为 4.2%. 从这些数值可以看出, 在 [110] 方向超弹性应变的增强, 大部分来源于母相的弹性的增强, 少部分来源于超弹性应变的增加, 母相单晶材料的各向异性会引起较大的超弹性应变差别. 平台部分的差别, 体现了马氏体变体重取向在晶体学方向上的各向异性. 这种超弹性各向异性的现象在 CoNiAl 等材料中有相似的发现, 不同晶体取向的超弹性各向异性归因于晶体学方向上弹性和变体取向的差异^[14]. 同样对于我们的 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_x$ 单晶材料, 在不同方向晶体的结晶形式不同, 弹性模量不同, 施加压力时表现出来的马氏体相变的性质也不同, 在相差 45° 的两个低指

数方向,表现出不同的超弹性性质和驱动能量.另外,两个方向的马氏体相的弹性模量也有区别:在 $[001]$ 和 $[110]$ 方向马氏体的模量分别约为 22GPa 和 15GPa,各向异性的特点使得材料可以适应于各种不同技术参数要求的器件.

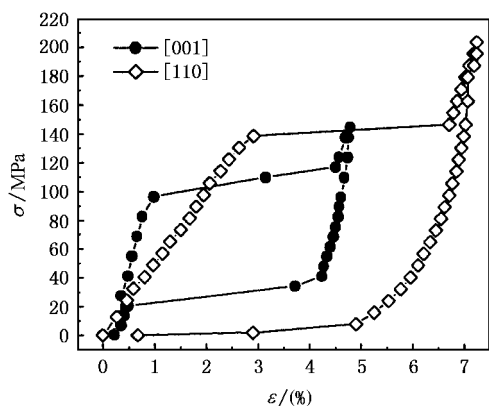


图 3 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_2$ 单晶样品沿 $[001]$ 和 $[110]$ 方向压缩的 σ - ε 曲线

如果我们将含铁量减少,如图 4(a)所示, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{1.5}$ 单晶样品在 $[001]$ 方向压缩的 σ - ε 曲线没有明显的马氏体相变的转折点,平台部分很不明显.可能的原因是,铁含量降低了,材料的相变温度距室温太近,因此在室温下,相对较低的压力和能量密度就可以促使材料产生相变,这种情况容易在材料中产生不完全相变现象,包括母相到马氏体之间的转化不完全或者马氏体到马氏体之间的转化不完全.这种不完全相变曾经在 NiTiCu 合金中通过透射电镜观察到^[15].温度升高到 100℃后,需要更大的压力和能量密度才能促使发生马氏体相变,不完全相变的现象减少,所以升温时平台区变好,如图 4(a)中 100℃时所测曲线所示.从图 4(a)室温测量曲线还可以看出在卸载时出现了两个平台,因为在加载过程中形成的不完全应变具有不稳定性,所以在卸载时马氏体不能通过一次逆相变就转化回母相状态,而要经过一个中间马氏体相变,才能转化回母相状态.这种多次相变的现象在 NiMnGa^[16]和 NiFeGa^[17]等合金中也曾经被观察到.当温度升高时,在较大的压力下不完全相变减少,在加载时形成的不稳定应变减少,所以卸载时中间马氏体相变不明显,如图 4(a)中 100℃时曲线所示.

同样,在 $[110]$ 方向,室温时相变也较平缓,升高温度到 100℃时应变曲线的平台区变陡,如图 4(b)所示.但是在 $[110]$ 方向不论室温还是高温均没有出

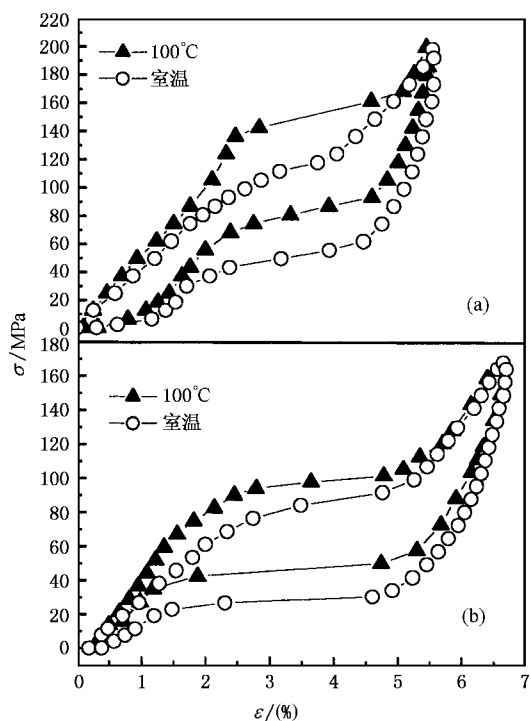


图 4 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{1.5}$ 在室温与 100℃时沿 $[001]$ 方向(a)和沿 $[110]$ 方向(b)的 σ - ε 关系比较图

现中间马氏体相变现象,通过与 $[001]$ 方向比较可知,这种中间马氏体相变也是各向异性的.除了晶体学取向的原因,还体现了马氏体相变路径各向异性的更加复杂的机理,这有待于今后工作中进一步研究.

如果相变温度较低,则需要更大的压力促使超弹性应变发生,如图 5 所示,我们测到 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{2.5}$ 在 $[001]$ 方向的超弹性应变可达 5.5%,促使超弹性应变发生的临界应力到达 260MPa;但是在 $[110]$ 方向,加压力到 400MPa 仍然测不出超弹性应变.如果需要的驱动力太大,当需要的弹性应变的临界应力大于发生塑性应变的临界应力时,在超弹性应变发生之前样品就会发生不可恢复的塑性应变.实验证明,对 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 1.5, 2, 2.5$)系列材料,掺 Fe 量 $x = 2$ 时是最佳的室温超弹性样品,相变温度低于此样品的可以在低于室温的温度获得很好的超弹性,而高于室温的可以在高于室温的某个温度测得很好的超弹性.

对超弹性材料而言,弯曲和扭曲应变涉及到更加复杂的力学过程.在本工作中我们对 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_2$ 单晶样品进行弯曲和扭曲实验,如图 6 所示.可以看到 $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的长条形样品被弯曲

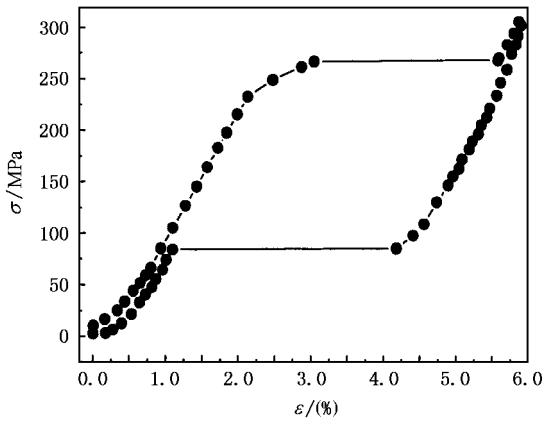


图 5 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{2.5}$ 单晶样品沿 $[001]$ 方向压缩的 σ - ϵ 曲线

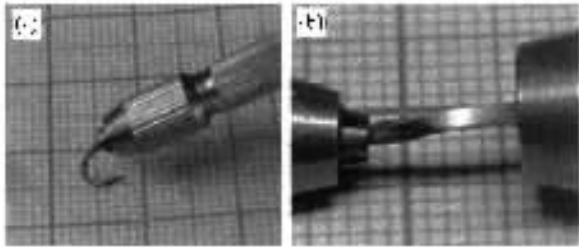


图 6 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_2$ 成分合金材料的弯曲和扭曲照片 图中最小格子的长度是 1mm

180° 或扭曲 90° 后, 仍然可以 100% 地恢复原有形状, 这表明材料同时具有良好的拉伸、压缩及扭曲超弹

性. 材料优良的超弹性性能归于 Fe 的作用, 由于 Fe 的掺入, 增加了材料拉伸方面的弹性, 使材料具有容易发生应变, 但是不易产生位错和滑移的特点. 所以 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_x$ 材料可以显示出如此多样的超弹性性能.

4. 结 语

我们制备了四元 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 1.5, 2, 2.5$) 系列的单晶材料, 室温下 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_2$ 成分的单晶在沿 $[001]$ 和 $[110]$ 方向压缩分别具有 4% 和 6.7% 的超弹性应变. $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{1.5}$ 成分的单晶在 $[001]$ 和 $[110]$ 方向也具有大于 4% 的超弹性应变, 升高温度到 100°C 后超弹性性能变好. $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_{2.5}$ 成分的单晶在 $[001]$ 方向可得 5.5% 的超弹性应变, 但在 $[110]$ 方向应力达到 400MPa 仍未测到超弹性应变. $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 1.5, 2, 2.5$) 系列的单晶材料的晶格具有容易发生畸变但不易产生滑移和位错的特点, 所以本材料在压缩、弯曲及扭曲应变过程均未出现塑性应变, 具有 100% 超弹性恢复. 同时材料都显示出了很好的弹性各向异性的特点, 优良的超弹性性能和各向异性的特点, 使材料在应用领域有非常广阔的前景. 可以预计本材料还具有其他很多良好性能, 在下一步的工作中将继续研究.

[1] Kakeshita T, Takeuchi T, Fukuda T et al 2000 *Mater Trans.* **41** 882
 [2] Oikawa K, Ota T, Ohmori T et al 2002 *Appl Phys Lett.* **81** 5201
 [3] Morito H, Fujita A, Fukamichi A et al 2002 *Appl Phys Lett.* **81** 1657
 [4] Oikawa K, Ota T, Gejima F et al 2001 *Mater Trans.* **42** 2472
 [5] Wuttig M, Li J and Craciunescu C 2001 *Scripta Mater.* **44** 2393
 [6] Wuttig M, Liu L H, Tsuchiya K et al 2000 *Journal of Applied Physics* **87** 4707
 [7] Chernenko V A, Pons J, Cesari E et al 2004 *Scripta Mater.* **50** 225
 [8] Li Y X, Liu H Y, Meng F B et al 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3594
 [9] Feng X, Fang D N and Huang K C 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1547

[10] Qian Z N, Sui Y, Liu Z H et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2304 [in Chinese] [干正男、隋 郁、柳祝红等 2003 物理学报 **52** 2304]
 [11] Schlagel D L, Thomas A L and Alexandra O P 2004 *Materials and Devices for Smart Systems* 219
 [12] Liu Z H, Zhang M, Wang W Q et al 2002 *Journal of Applied Physics* **92** 5006
 [13] Craciunescu C, Kishi Y, Lograsso T A et al 2002 *Scripta Mater.* **47** 285
 [14] Karaca H E, Karaman I, Chumlyakov Y I et al 2004 *Scripta Mater.* **51** 261
 [15] Sehitoglu H, Karaman I, Zhang X et al 2001 *Acta Mater.* **49** 3621
 [16] Martynov V V and Kokorin V V 1992 *Journal de Physique III* **2** 739
 [17] Sutou Y, Kamiya N, Omori T et al 2004 *Appl Phys Lett.* **84** 1275

Pseudoelasticity of $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_x$ single crystal at room temperature and high temperature of 100°C *

Dai Xue-Fang Liu Guo-Dong Liu Zhu-Hong Wu Guang-Heng[†] Chen Jing-Lan

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 20 January 2005 ; revised manuscript received 23 March 2005)

Abstract

The pseudo-quaternary Heusler alloys $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_x$ ($x = 0, 1.5, 2, 2.5$) single crystals have been synthesized. Excellent pseudoelasticities were observed in compression, bending and torsion. At room temperature, the perfect pseudoelastic strains of 4% and 6.7% were obtained in the $[100]$ and $[110]$ directions of the $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_2$ single crystal under compression, respectively. The stress-strain curve for the $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_{1.5}$ single crystals shows an indistinct platform on loading, and an intermartensitic transformation occurs with unloading. The platform of the curve on loading becomes clear and the intermartensitic transformation with unloading becomes indistinct at the high temperature of 100°C . Pseudoelastic strains of 5% were obtained in the $[001]$ direction of the $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_{2.5}$ single crystal. In addition, the single crystals show strong elastic anisotropy.

Keywords : ferromagnetic Heusler alloy, pseudoelasticity, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{22}\text{Ga}_{28}\text{:Fe}_x$

PACC : 7500, 8185

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50471056).

[†] Corresponding author. E-mail : ghwu@aphy.iphy.ac.cn