

铁磁形状记忆合金 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30-x}\text{Si}_x$ 的结构及物性研究^{*}

代学芳^{1)†} 孙晨光¹⁾ 曲静萍¹⁾ 李养贤¹⁾ 朱 伟²⁾ 陈京兰²⁾ 吴光恒²⁾

1) 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

2) 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)

(2008 年 12 月 19 日收到, 2009 年 4 月 17 日收到修改稿)

用 Si 元素替代 CoNiGa 合金中的 Ga 元素后, 研究了材料的结构、马氏体相变及其磁性的变化. 结果发现, 当 Si 原子的含量在 0—10% 范围内, 材料能够形成体心立方结构, 并且具有很好的热弹性马氏体相变行为. 进一步研究指出, 简单的从掺杂元素的原子半径大小来判断其对奥氏体稳定性的影响是不够的, 必须从考虑掺杂原子与基本元素原子半径之间的比例来考虑这一问题. 同时还发现 Curie 温度和饱和磁化强度随着 Si 含量的上升而有所降低, 但是其马氏体的各向异性随着 Si 含量的增加而增强. 这一点对于在合金中获得大磁感生应变具有指导意义.

关键词: 铁磁形状记忆合金, 马氏体相变, CoNiGaSi 合金

PACC: 7550C, 8185

1. 引言

CoNiGa 系列合金是铁磁性形状记忆合金家族中最受关注的研究对象之一. 自 2000 年 Wuttig 等^[1]发现 CoNiGa 合金具有热弹性马氏体相变和极好的双向形状记忆效应以来, 人们对其结构、马氏体相变行为以及其他基本物性进行了大量系统的研究^[2-7]. 在研究过程中, 人们发现 CoNiGa 系列合金的马氏体相变温度具有相当大的可调范围(5—340 K). 另外, CoNiGa 合金具有巨大的应变性质, 已经开发出的相变应变和磁增强应变分别高达 2.5% 和 4.5%^[8]. 特别应该指出的是, CoNiGa 合金具有很好的机械性能^[9], 这不仅使得对该材料的加工更加容易, 而且也能够延长器件在实际应用中的使用寿命. CoNiGa 合金的这一突出特点是其他铁磁性形状记忆合金所不能比拟的. 但另一方面, 作为铁磁性形状记忆合金的一个最重要的应用特性——磁感生应变, 还没有得到充分的研究与开发(目前实验得到的最大磁感生应变仅有 9.7×10^{-5})^[7]. 改善材料磁感生应变的内禀因素主要有磁化强度和磁晶各向异性. 磁化强度越高、磁晶各向异性越大将越有利于产

生巨大磁感生应变. 在我们的前期工作中, 对 CoNiGa 合金进行了掺杂 Si 元素试验, 发现 Si 元素的添加能够增大材料马氏体的磁晶各向异性, 改善马氏体变体的迁移特性, 从而获得了更大的磁感生应变(4.0×10^{-5})^[10], 这是当时所见文献报道最大值的 4 倍. 在前期工作的基础上, 在本文将系统研究 Si 元素替换 CoNiGa 合金中的 Ga 元素后, 材料的结构、马氏体相变及其磁性质的变化, 开发出一批具有较大磁晶各向异性和潜在大磁感生应变的四元铁磁性形状记忆合金.

2. 实验方法

样品的制备是用纯度高达 99.99% 以上的金属单质按所需成分配料后, 放入电弧炉中, 抽真空到 5×10^{-4} Pa 之后充高纯 Ar 气至 -0.05 MPa, 用电弧反复熔炼三遍, 使成分均匀. X 射线衍射(XRD)的测量中所用靶材为 Cu 靶, 波长为 $1.54056 \text{ \AA}$. 马氏体相变温度和 Curie 温度是通过交流磁化率来测量. 5 K 下马氏体样品的磁化曲线用美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS-9 型多功能物性测量系统来测量的, 最大测试磁场下的磁感应强度为 5 T.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50701015)和河北省自然科学基金(批准号: E2006000058)资助的课题.

[†] E-mail: xfdai2006@yahoo.com.cn

3. 结果和讨论

图 1 示出了不同 Si 含量的 CoNiGaSi 合金在室温下母相的粉末 XRD 谱(在室温下,所有样品都是母相状态)。从图 1 我们可以清晰地观察到,当 Si 含量不高于 10% 时,在 44° 、 65° 和 82° 附近出现衍射峰,而其他位置没有杂峰出现,这表明合金保持了基本成分所呈现出的体心立方结构。随着 Si 含量的进一步增加,一些非立方相的杂峰开始出现(图 1 中没有给出)表明合金已经不是单相。细致观察还可以发现随着 Si 含量的增加,衍射峰的位置有向高角度移动的趋势,说明随着 Si 含量的增加,材料的晶格参数有所减小。这一现象源于 Si 的原子半径较之于 Co、Ni 和 Ga 元素的原子半径要小很多。另外,晶格参数的减小,能够使磁性原子间的交换作用加强,从而使材料的磁有序温度上升。进一步通过 XRD 数据,我们详细计算了材料晶格参数随 Si 含量的变化,结果表明随着 Si 含量的增加,材料的晶格参数呈线性缩小;平均每个 Si 原子引起的晶格缩小了 0.1%。这相比于 Si 元素直接掺杂到 CoNiGa 合金中的结果(0.23%)^[10], 替换掺杂所引起的晶格缩小要温和许多。

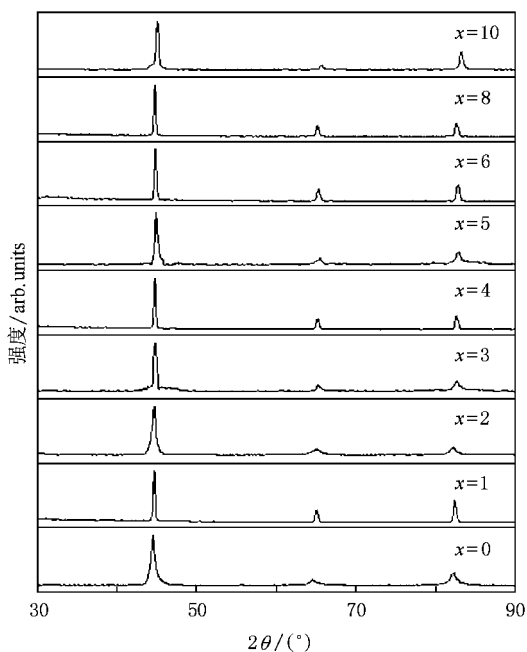


图 1 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10$) 的 XRD 谱

图 2 给出了 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10$) 合金样品的交流磁化率与温度的关系曲线。

从图 2 可以看到,在改变 Si 含量的情况下, CoNiGa 合金的马氏体相变温度能够在 85—265 K 的巨大温区内调整,这个特点使我们可以应用过程中根据实际情况随意调节这一系列合金的相变温度。另外我们还发现,掺 Si 后材料在马氏体相变点的曲线变化还是十分陡峭。在 $x = 0—6$ 的范围,相变都可以在若干度的温度范围内迅速完成,说明掺杂后材料的马氏体相变随温度的变化非常迅速,并且一定量的 Si 掺杂对相变热滞后的影响不大,不掺杂时相变热滞后为 12 K,掺杂之后材料的相变热滞后仍保持在 12 K 这一小的温度范围。崔玉亭等^[11]的研究表明,相变热滞后来源于相变过程中的界面摩擦,而克服相界面摩擦所需要的能量仅占相变潜热的一小部分,大部分能量以弹性能的形式储存在晶格畸变中,以作为逆相变的驱动力,这是材料之所以发生热弹性马氏体相变及产生形状记忆效应的基础。由此可知,相变热滞后小意味着克服界面的摩擦所需的能量就小,作为逆相变的驱动力而储存在晶格畸变中的弹性能就大,就越有利于发生逆相变,这样就有利于材料的双向形状记忆效应。上述现象表明, CoNiGaSi 材料具有极好的热弹性马氏体相变行为和良好的双向形状记忆效应。具体的马氏体相变温度 T_M 、逆相变温度 T_A 、Curie 温度 T_C 以及相变滞后温度 ΔT ($\Delta T = T_A - T_M$) 在图 3 中给出。

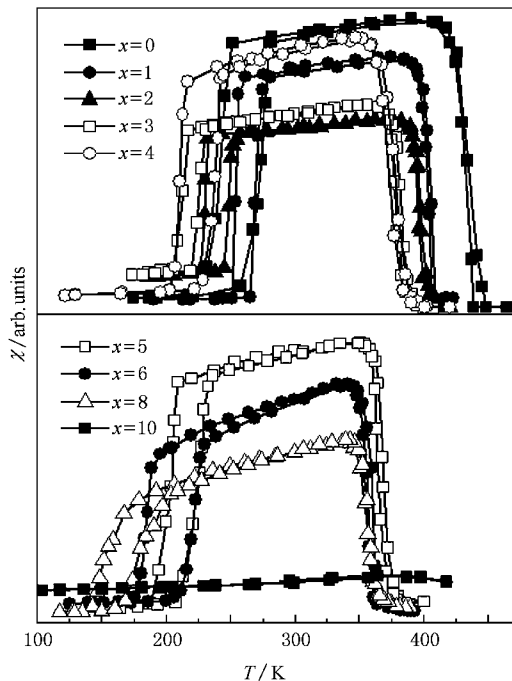


图 2 测量得到 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10$) 的交流磁化率

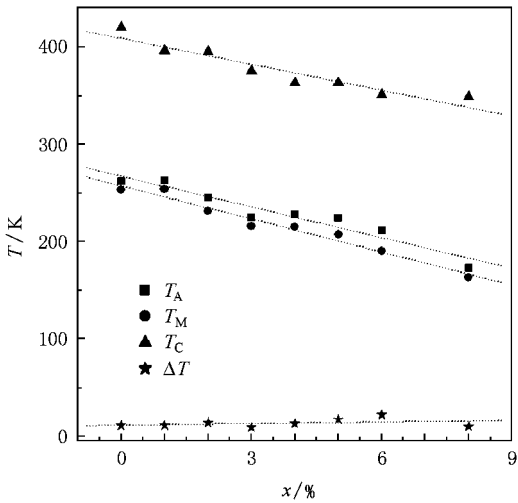


图 3 各特征温度与 Si 含量的关系

从图 3 中可以看到,随着 Si 含量的增加,马氏体相变特征温度呈线性下降趋势,平均每个 Si 原子所带来的相变温度降低约为 11 K.这说明 Si 元素能够极为有效地调整材料的马氏体相变温度.但是对照直接掺杂的 Si 元素所引起的相变温度降低速率(平均每个 Si 原子所带来的相变温度降低为 30—90 K^[10]),这一数值要小得多.更为值得注意的是,随着 Si 含量的增加,材料的平均电子浓度也增加,说明材料马氏体相变温度随电子浓度的增加而急剧下降,这显然与传统的电子浓度规律相违背^[12].影响相变温度变化的因素有很多,除电子浓度外,替换原子的半径也是一个极为重要的因素. Jiang 等^[13]详细研究了 Ni-Mn-Ga 三种基本元素成分变化时的原子尺寸效应,发现原子尺寸变小可以使马氏体相变温度升高.朱志永等^[14]曾经研究了掺杂对 Ni_{51.5}Mn₂₅Ga_{23.5}相变的影响,他们认为掺杂效应除了包含价电子浓度的影响外,掺杂原子的尺寸起着更重要的作用.他们在用电子浓度不变的同族元素掺杂后发现,相变温度随掺杂原子半径的变大而降低,这与文献^[13]的研究相一致.但是,在本工作的实验中所观察到的现象却与之相反.这一特殊现象使我们不得不再次回到观察和对比掺杂元素的原子半径上来.从金属物理学的角度看,对于一个化合物结构的稳定性而言,其组分原子之间合理的半径比例是至关重要的.当掺杂元素的原子与基本元素的原子半径之比靠近这一合理比例时,合金的结构应该趋于稳定,而偏离这一比例时合金则趋于改变自身结构.细致研究文献^[13,14]的工作,我们可以发现如下特点:无论是

Ni-Mn 和 Ga 三种基本元素成分变化引起的原子尺寸变化,还是对这一基本成分进行四元掺杂所造成的原子尺寸变化,变化后的原子半径或掺杂元素的原子半径都不小于组成合金的基本元素的原子半径(我们称为“半径比”大于 1 的情况).在这种情况下,根据文献^[13,14]的结果,我们可以相信,就材料形成的奥氏体结构而言,越大的掺杂原子半径,也就是掺杂原子和基本成分的原子半径比越大,越接近奥氏体稳定的理想组分半径比.然而,本工作讨论的 Si 元素掺杂的情况,也就是对于掺杂元素的原子半径小于基本组分原子半径的情况(我们称为“半径比”小于 1 的情况)并没有包括在上述的研究之中.从我们的实验结果可以看到,小半径原子的掺杂也能够引起材料奥氏体相稳定性的增加.这说明,简单地从排列掺杂元素的原子半径大小来判断其对奥氏体稳定性(或者马氏体相变温度)的影响是不够的.因此,我们认为必须从考虑掺杂原子与基本元素原子半径之间的比例来考虑这一问题.用一个简单的模型加以说明,如果合金的某个成分所构成的相是最不稳定的,那么在掺杂元素的半径比小于 1 和大于 1 的情况下,该合金相都将趋于稳定,并且掺杂元素的原子半径偏离基本元素的原子半径越远,合金相就越稳定.当然电子浓度也是必须考虑的因素,并且我们认为在 CoNiGaSi 合金中传统的电子浓度规则也是起作用的,也就是随着电子浓度的升高材料的马氏体相变温度是升高的^[10].对于直接掺杂 Si 元素的 CoNiGa 而言, Si 元素的掺入不仅引入尺寸效应,而且也降低了合金的电子浓度,在这种情况下我们观察到了平均每个掺杂 Si 原子带来几十度的马氏体相变温度的下降,而在替换式掺杂中 Si 原子带来的马氏体温度下降要温和很多.这是因为虽然 Si 元素带来的尺寸效应降低了马氏体相变温度,但是 Si 元素的替换掺入同时也提高了材料的电子浓度,二者对马氏体相变温度的影响作用相反,从而使得马氏体相变温度的变化相对平和.只不过掺入 Si 元素的尺寸效应带来的马氏体相变温度的降低程度要大于电子浓度增加使马氏体相变温度升高的程度,也就是在 CoNiGaSi 合金中尺寸效应更加明显,所以马氏体相变温度随着 Si 含量的增加出现了降低的趋势.类似的现象在其他研究中也得到了证明^[14].基于上述讨论我们将能够很好地理解本工作中的 CoNiGa 掺杂 Si 元素的原子尺寸所带来的特殊行为.

图 4 出示了不同 Si 含量的 CoNiGaSi 合金在 5 K

下饱和磁化强度与 Si 含量的关系曲线.需要说明的是,在 5 K 下所有的合金都处于马氏体状态.从图 4 可以看到,随着 Si 含量的增加材料的饱和磁化强度呈线性下降趋势.进一步计算可以得到每个 Si 原子的替换将给合金分子磁矩带来 $1.34\mu_{\text{B}}$ 的减少,这一点可以归因于 Si 原子比 Ga 原子多出的一个价电子对合金中 Co 原子磁矩的影响.通常磁性原子间的距离和他们所拥有的原子磁矩的大小是决定磁有序温度的主要因素.在原子间距基本不变的材料中原子磁矩的大小则显得十分重要.更大的原子磁矩将会带来更高的 Curie 温度.我们知道在 CoNiGa 合金中,磁性的主要贡献者来自于 Co 原子,Si 原子的掺入降低了 Co 原子的原子磁矩,从而其 Curie 温度也随着 Si 含量的增加而降低,这一点已被我们的实验结果所证实(见图 3).

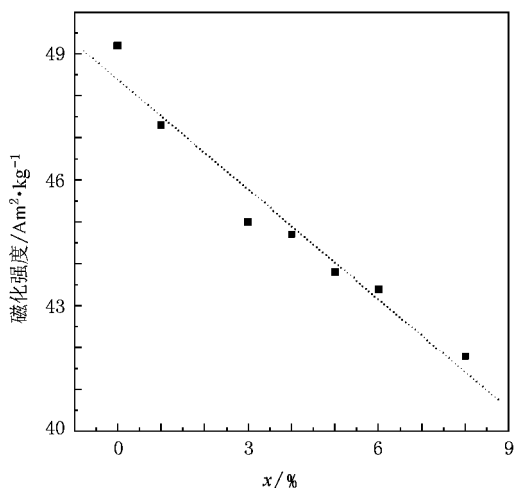


图 4 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 1, 3, 4, 5, 6, 8$) 在 5 K 下饱和磁化强度与 Si 含量的关系

进一步观察合金的磁化曲线还可以发现,随着 Si 含量的增加材料的饱和磁场有所增加,这意味着合金的磁晶各向异性随着 Si 含量的增加有所增大.正如文献 [10] 所指出,合金磁晶各向异性的增加也许意味着能够在这种材料中获得更大的磁感生应变.进一步单晶样品的生长和磁感生应变的测量工作正在进行之中.

4. 结 论

通过对 CoNiGa 合金掺杂 Si 元素后的结构、马氏体相变、磁性性质变化的细致研究,我们得到如下结论:(1)当 Si 含量小于 10% 时材料能够形成体心立方单相结构.进一步还发现在 Si 含量为 0—10% 的范围内,材料的马氏体相变温度在很宽的温区内随成分可调,并且具有极好的热弹性马氏体相变行为.这一结果很大程度上拓宽了 CoNiGa 合金的温度适用范围.(2)进一步研究指出掺杂对奥氏体稳定性的影响必须从电子浓度效应和原子尺寸效应两个方面来考虑.本文所提出的原子尺寸效应不是简单的掺杂元素的原子半径大小,而是掺杂原子与基本元素原子半径之间的比例关系.这对四元掺杂的探索具有一定的指导意义.(3)在 CoNiGaSi 合金中,虽然 Curie 温度和饱和磁化强度随着 Si 含量的上升而有所降低,这一点不利于大磁感生应变的产生,但是更为重要的是 Si 元素的掺杂能够很好改善材料马氏体的各向异性.这说明在不引起磁化强度和 Curie 温度很大程度降低的前提下,Si 元素能够极为有效地调整材料的马氏体相变温度和增加材料的磁晶各向异性,从而拓宽了材料的温度适用范围,增加了材料的磁感生应变.

[1] Wuttig M, Li J, Craciunescu C 2001 *Scrip. Mater.* **44** 2393
 [2] Chemenko V A, Pons J, Cesari E, Perekos A E 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **378** 357
 [3] Liu J, Zheng H X, Xia M X, Huang Y L, Li J G 2005 *Scripta Mater.* **52** 935
 [4] Liu G D, Liu Z H, Dai X F, Yu S Y, Chen J L, Wu G H 2005 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** 772
 [5] Yoichi K, Craciunescu C, Mitsutaka S, Teiko O, Yasubumi F, Wuttig M 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **262** L186

[6] Liu J, Zheng H X, Xia M X, Huang Y L, Li J G 2006 *Scripta Mater.* **52** 935
 [7] Zhang M, Brück E, de Boer F R, Wu G H 2005 *J. Phys. D* **38** 1361
 [8] Li Y X, Liu H Y, Meng F B, Yan L Q 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3594
 [9] Dai X F, Liu G D, Liu Z H, Wu G H, Chen J L, Meng F B, Liu H Y, Yan L Q, Qu J P, Li Y X, Wang W G, Xiao J Q 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 112504
 [10] Liu G D, Wang X Q, Dai X F, Liu Z H, Yu S Y, Chen J L, Wu G H

- 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1686 (in Chinese) [刘国栋、王新强、代学芳、柳祝红、于淑云、陈京兰、吴光恒 2007 物理学报 **56** 1686]
- [11] Cui Y T , Chen J L , Liu G D , Wu G H , Liao K J , Wang W L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 263 (in Chinese) [崔玉亭、陈京兰、刘国栋、吴光恒、廖克俊、王万录 2005 物理学报 **54** 263]
- [12] Jin X , Marioni M , Bono D , Allen S M , Handley R C O , Hsu T Y 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8222
- [13] Jiang C B , Feng G , Gong S K , Xu H B 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **342** 231
- [14] Zhu Z Y , Wang W Q , Miao Y H , Wang Y S , Chen L J , Dai X F , Liu G D , Chen J L , Wu G H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4894 (in Chinese) [朱志永、王文全、苗元华、王岩松、陈丽婕、代学芳、刘国栋、陈京兰、吴光恒 2005 物理学报 **54** 4894]

Structure and properties of the ferromagnetic shape-memory alloy $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30-x}\text{Si}_x^*$

Dai Xue-Fang^{1)†} Sun Chen-Guang¹⁾ Qu Jing-Ping¹⁾ Li Yang-Xian¹⁾ Zhu Wei²⁾ Chen Jing-Lan²⁾ Wu Guang-Heng²⁾

¹⁾ School of Material Science and Engineering , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China)

²⁾ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 19 December 2008 ; revised manuscript received 17 April 2009)

Abstract

The structure , martensitic transformation and magnetism have been studied in the CoNiGa alloys after certain Ga substituted by Si. From the experimental results , we found that the alloy can form pure body-centered cubic structure accompanied by good thermal martensitic transformation when the atom ratio of Si lies in the range 0—10% . It can be concluded from further analysis that it is not only the radius of the doped atom but also the radius ratio of the doped atom and the host atom that affect the stability of the austenite. At the same time , it can be found that the Curie temperature and the saturated magnetization decrease with increasing Si. But the anisotropy of the martensite increases with the increasing Si , which is of significance for obtaining large magnetically-induced-strain.

Keywords : ferromagnetic shape-memory alloy , martensitic transformation , CoNiGaSi alloy

PACC : 7550C , 8185

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50701015) and the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant No. E2006000058).

† E-mail : xfdai2006@yahoo.com.cn