

# CoNiZ 系列合金的结构和马氏体相变性质<sup>\*</sup>

代学芳<sup>1)</sup> 刘何燕<sup>2)</sup> 闫丽琴<sup>2)</sup> 曲静萍<sup>2)</sup>

李养贤<sup>2)</sup> 陈京兰<sup>1)</sup> 吴光恒<sup>1)</sup>†

1) 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)

2) 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

(2005 年 9 月 9 日收到, 2005 年 11 月 10 日收到修改稿)

利用 X 射线衍射研究了 CoNiZ (Z = Si, Sb, Sn, Ga 等) 合金在不同热处理条件下的相组成. 当 Z 元素为 Sn, Sb 时, 材料是完全的 B2 结构, 但 Z 为 Si 时, 材料变成面心立方的  $\gamma$  相. 形成 B2 还是  $\gamma$  相由电子浓度和原子尺寸效应两种因素共同决定. 而 CoNiGa 的研究结果表明, 在合金中除了形成 B2 结构的同时还容易形成  $\gamma$  相, 常表现出两相共存特性. 对材料进行不同方式的热处理可以使合金中两相的含量有所消长,  $\gamma$  相含量的多少对 CoNiGa 合金的马氏体相变有很大的影响. 分析指出, 两相共存及其所带来的物性变化是 CoNiGa 铁磁性形状记忆合金非常有利用价值的物理性质.

关键词: Heusler 合金, 马氏体相变,  $\gamma$  相

PACC: 7500, 8185

## 1. 引言

Ni<sub>2</sub>MnGa 是最早发现的兼有铁磁性和马氏体相变特性的 Heusler 合金<sup>[1-3]</sup>. 在此之后, 人们对同时具有这两种特性的 Heusler 合金进行了广泛的探索和研究, 相继开发出了一系列磁性形状记忆合金, 其中包括具有大磁感生应变和磁场控制的 NiMnGa<sup>[4-8]</sup>, Ni<sub>2</sub>FeGa<sup>[9]</sup>, Ni<sub>2</sub>MnAl<sup>[10]</sup> 等. 近年来, 有关 CoNiGa<sup>[11, 12]</sup>, CoNiAl<sup>[13, 14]</sup>, CoTiSn<sup>[15]</sup> 合金的报道相继出现, 其研究主要集中在相变和成分的关系, 电子浓度规律方面. 最近, 我们开展了对 CoNiZ (Z = Si, Sn, Sb, Ga 等) 合金的研究, 发现 CoNiZ 合金形成体心立方的 B2 相还是形成面心立方的  $\gamma$  相, 不仅取决于以往人们认为的价电子浓度比, 而且更敏感于原子的尺寸效应. CoNiGa 与其他 Heusler 合金中的相的组成有所不同, 在 NiMnGa, Co<sub>2</sub>MnGa 等典型 Heusler 合金中只有 B2 或 L<sub>2</sub> 结构生成, 而在 CoNiGa 合金中除了生成 B2 相结构外, 还倾向于形成  $\gamma$  相, 常表现出两相共存特性<sup>[16]</sup>. 而在两相共存的成分范围内,

有可能出现马氏体相变. 因此, 研究 CoNiZ 合金的相结构倾向, 是发现新的磁性形状记忆合金的一个思路. 在两相共存的成分区间, 生成什么相具有对合成条件和后续热处理的制备条件的要求. 此外,  $\gamma$  相的出现, 对 CoNiGa 合金的马氏体相变温度影响很大, 这些都是以往的形状记忆合金研究中未及深入研究的, 也是以往的铁磁性形状记忆合金所不具有的特性. CoNiGa 合金掺杂也表现出了很好的性质<sup>[17]</sup>. 由于其具有很好的应用价值, 因此成为智能材料研究领域的热点. 本文报道了两相共存的初步实验结果和数据分析.

## 2. 实验方法

样品制备方法是将纯度在 99.9% 以上的金属单质按所需成分配料后, 在高纯流动氩气保护下反复电弧熔炼多次, 以保证所得合金锭子成分均匀. 利用粉末 X 射线衍射 (XRD) 的方法研究样品的结构和相组成. 粉末样品的颗粒度约为 50  $\mu\text{m}$ . 实验所用的靶为铜靶, 波长为 1.5405 Å. 将熔炼好的 Co<sub>50</sub>Ni<sub>20</sub>Ga<sub>30</sub>

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号 50471056) 和河北省自然科学基金 (批准号 503031) 资助的课题.

† E-mail: usem201@aphy.iphy.ac.cn

锭子用线切割的方法切成条状样品,在真空中在不同温度下退火 1h 后淬火,或者在 400℃退火 2 周后快速加热到一定的温度,停留 30s,然后淬火.样品的马氏体相变温度和居里温度等参量,采用交流磁化率的方法测量.

### 3. 结果和讨论

图 1 示出了  $\text{Co}_2\text{NiSb}$ ,  $\text{Co}_2\text{NiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{NiSn}$  和  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$  样品的 XRD 图谱.

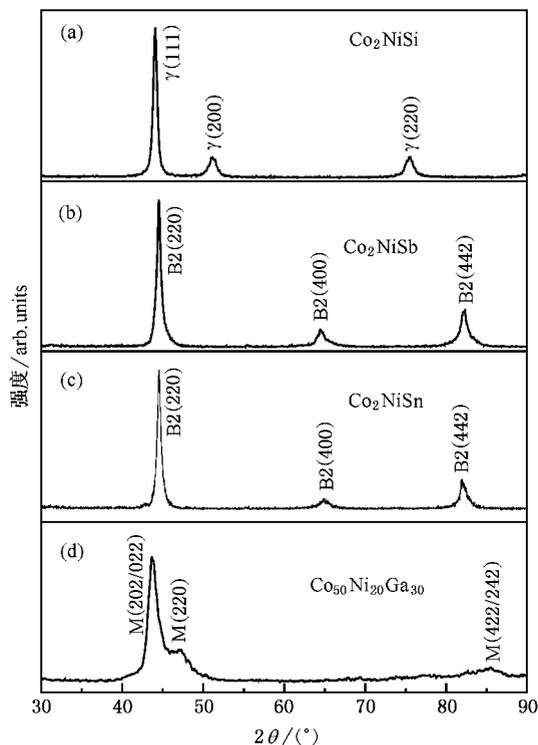


图 1  $\text{CoNiZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Ga}$ )合金的 XRD 图谱

从图 1 可以看出, $Z$  元素为 Sb, Sn 时,材料是完全的 B2 结构.但  $Z$  为 Si 时,材料是  $\gamma$  相面心立方结构. $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$  成分的合金熔炼后磨粉的 XRD 结果表明合金是接近马氏体相的结构(可能和磨粉时的外加应力有关).CoNi 合金一般偏爱生成  $\gamma$  相<sup>[18, 19]</sup>,而我们的实验结果表明,加上第三种元素后,即  $\text{Co}_2\text{NiZ}$  系列材料是形成 B2 还是  $\gamma$  相受  $Z$  元素种类的影响,成为何种结构并不能简单归结为电子浓度或原子尺寸效应中的一种.从目前的初步结果可以看出,Ga 与 Sb 相比,离子半径基本相同,但 Sb 电子浓度较大, $Z = \text{Sb}$  时形成 B2 结构而  $Z = \text{Ga}$  时形成的 B2 内含有  $\gamma$  相;Si 与 Sn 相比,电子浓度相同,但

Si 离子半径较小, $Z = \text{Si}$  形成的是  $\gamma$  相,而  $Z = \text{Sn}$  形成的是 B2 相.由此看来,电子浓度和尺寸效应都起作用,而尺寸效应更为明显.

上述实验结果指明,在寻找新的磁性形状记忆材料时,可以将倾向形成 B2 相的成分与形成  $\gamma$  相的实行四元搭配,例如,合成  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{Ga}, \text{Sn})$  四元材料,在 Ga/Sn 达到一个合适的比例时,材料将出现两相共存的现象,造成材料母体结构的不稳定性,因而有可能出现随温度变化的马氏体相变特性.

图 2 示出  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$  样品在不同温度热处理后的 XRD 结果.热处理的方法是,熔炼样品加热到给定的温度,并在此温度下保持 1h,通过水淬的方式急速冷却.

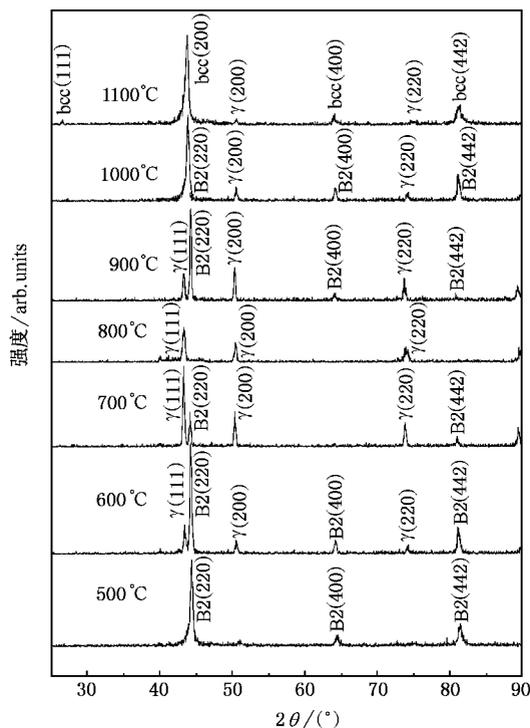


图 2 不同温度下退火 1h 的  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$  样品的 XRD

从图 2 可以看出,在 500℃热处理 1h 后,从研磨形成的马氏体相恢复到 B2 结构.当热处理温度达到 600℃时,样品中出现了较明显的  $\gamma$  相.热处理温度达到 800℃时,样品的结构几乎变成了单一的  $\gamma$  相.图 2 结果表明,与  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金相比, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$  中的 B2 结构是很不稳定的.前者在 800℃以下是稳定的,加热到 800℃以上,继续升高温度至熔化,没有迹象表明会出现其他结构<sup>[20]</sup>.以上实验说明, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$  可以形成接近纯粹的 B2 相,但只能

在 600℃ 以下保持稳定, 超过 600℃, 即由 B2 相向  $\gamma$  相转变. 但是退火温度超过 800℃ 时,  $\gamma$  相又开始减少, 直到 1100℃ (接近样品熔点),  $\gamma$  相几乎消失. 从 XRD 可以看出, 此时材料恢复了体心立方结构. 值得注意的是在低角度 (26° 附近) 出现了一个小峰, 表明样品中出现了超晶格结构, 材料的有序度提高. 综上所述, 随着热处理温度的升高,  $\gamma$  相经过了从出现到消失的过程. 高温时  $\gamma$  相减少的原因与为得到单相而做甩带和高温淬火相同<sup>[21, 22]</sup>. CoNiGa 材料具有马氏体相变和铁磁性, 是当前有应用前景的智能材料的候选之一<sup>[23]</sup>. 因此, 研究  $\gamma$  相对相变的影响很有意义.

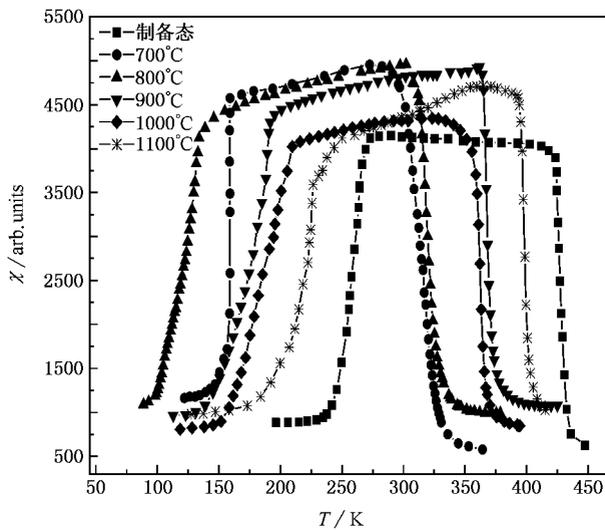


图 3  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$  样品经不同温度淬火的交流磁化率

熔炼的  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$  样品在 400℃ 下经两周退火, 为了使样品充分均匀, 作为进一步热处理的原始样品. 热处理的形式是把样品迅速升高到给定的温度, 停留 30s, 然后水淬. 由于  $\gamma$  相对热处理温度敏感, 这样的处理将使样品内部均匀得产生不同含量的  $\gamma$  相. 热处理后的样品用交流磁化率方法测量相变温度和居里温度的变化, 如图 3 所示.

实验表明, 熔炼后的样品为纯 B2 相, 相变温度约为 260K, 居里温度为 425K. 在 700℃ 的温度下经 30s 淬火后, 相变温度降低到了 158K. 结合图 2 的 XRD, 可以知道, 这一变化是因为在 700℃ 的热处理中出现了少量的  $\gamma$  相. Oikawa 等<sup>[16]</sup>和 Schlagel 等指出<sup>[24]</sup>,  $\gamma$  相富 Co,  $\gamma$  相的析出导致了基体的成分贫 Co, 电子浓度降低, 因此相变温度下降<sup>[25, 26]</sup>. 当热处理温度达到 800℃ 时, 相变温度进一步降低到了 127K. 结合图 2 的 XRD 可以认为, 800℃ 的淬火会使

样品有更多的  $\gamma$  相析出, 从而导致了相变温度进一步降低. 当淬火温度高于 900℃ 时, 相变温度开始回升, 直到淬火温度达到 1100℃, 相变温度已经升高到 235K, 接近制备态的材料. 这是因为 800℃ 以上的热处理又可以使  $\gamma$  相的含量减少, 生成有序度更高的体心立方结构, 基体电子浓度升高以及结构有序度的提高都可以使相变温度升高<sup>[16, 21]</sup>, 所以相变温度出现上升的趋势. 至于 1100℃ 热处理后的样品的相变温度和居里温度没有完全恢复到原始样品的数值, 是因为在 1100℃ 的温度下经 30s 的时间不足以完全消除  $\gamma$  相,  $\gamma$  相的影响仍然存在. 从以上结构分析的结果可以看出, 随着  $\gamma$  相的增多, 马氏体相变温度逐渐降低, 当热处理温度达到 900℃ 时,  $\gamma$  相减少, 材料转变为有序度更高的体心立方结构, 结构的变化导致相变温度升高. 与此同时, 在热处理过程中居里温度也出现了波动, 这是由于材料成分和结构有序度的改变<sup>[21]</sup>.

$\text{CoNiGa}$  合金及其类似的  $\text{CoNiAl}$  合金已有大相变应变和可观的磁感生应变的报道<sup>[13, 18]</sup>. 将我们的工作和前人的工作对比, 可以认为: 1) 他们的样品中很可能含有一定量的  $\gamma$  相; 2)  $\gamma$  相的出现影响了相变温度. 为此可以进一步设想, 对于一个确定的成分来说, 材料的相变温度不再是确定的, 要受其中的  $\gamma$  相含量控制. 换言之, 马氏体相变温度可利用不同的热处理条件, 引入不同量的  $\gamma$  相来进行调节. 这是以往磁性形状记忆合金所不具备的特点.

从应用角度看, 这对于材料的磁场控制形状记忆的智能化是有益的. 同时, 其磁性变化的原因, 也是非常有意义的物性研究课题. 此外,  $\gamma$  相一般具有很好的韧性, 或许能够改善样品的机械强度, 这意味着有可能在这类材料中开发出其他有用的应用功能, 比如可实用的超弹性.

## 4. 结 论

本工作研究了不同热处理条件下  $\text{CoNiZ}$  ( $Z = \text{Si, Sb, Sn, Ga}$ ) 系列合金的结构和相组成, 以及对马氏体相变的影响. 实验指出, 该系列材料的结构受  $Z$  元素种类的影响, 形成 B2 还是  $\gamma$  相, 是电子浓度和原子尺寸效应两种因素共同起作用的结果. 利用  $Z$  元素的控制作用, 有可能合成含有两种  $Z$  元素的四元合金, 使材料处于两相共存的成分区域, 从而开发出新的磁性形状记忆合金. 通过对  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{30}$  合金

的研究发现 CoNiGa 合金倾向于表现出 B2 相和  $\gamma$  相两相共存的特性,而不同的热处理可以使这两相在合金中的含量有所消长,在接近熔点的温度进行热处理可以使  $\gamma$  相减少,生成有序度更高体心立方结构.这个特性对具有马氏体相变特性的、偏离正分化

学配比  $\text{Co}_2\text{NiGa}$  的 CoNiGa 合金是否能够开发成磁性形状记忆合金是十分重要的.这是本工作对包括 CoNiGa 合金在内的铁磁性形状记忆合金的深入研究和应用开发提出的新想法.

- [ 1 ] Webster P J , Ziebeck K R A , Town S L , Peak M S 1984 *Philosophical Magazine B* **49** 295
- [ 2 ] Murray S J , O 'Handley R C , Allen S M 2001 *Journal of Applied Physics* **89** 1295
- [ 3 ] O 'Handley R C , Murray S J , Marioni M , Nembach H , Allen S M 2000 *Journal of Applied Physics* **87** 4712
- [ 4 ] Wu G H , Yu C H , Meng L Q , Chen J L , Yang F M , Qi S R , Zhan W S 1999 *App. Phys. Lett.* **75** 2990
- [ 5 ] Wang W H , Wu G H , Chen J L , Yu C H , Gao S X , Zhan W S 2000 *App. Phys. Lett.* **77** 3245
- [ 6 ] Yu C H , Wang W H , Chen J L , Wu G H , Yang F M , Tang N , Qi S R 2000 *Journal of Applied Physics* **87** 6292
- [ 7 ] Wang W H , Wu G H , Chen J L , Gao S X , Zhan W S 2001 *App. Phys. Lett.* **79** 1149
- [ 8 ] Liu Z H , Hu F X , Wang W H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 233 ( in Chinese ) [ 柳祝红、胡凤霞、王文洪等 2001 物理学报 **50** 233 ]
- [ 9 ] Liu Z H , Zhang M , Cui Y T *et al* 2003 *App. Phys. Lett.* **82** 424
- [ 10 ] Manosa L , Planes A , Somsen C *et al* 2001 *J. Phys.* IV **11** 245
- [ 11 ] Craciunescu C M , Wuttig M *et al* 2003 *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **5** 139
- [ 12 ] Meng F B , Li Y X , Liu H Y , Qu J P , Zhang M , Liu G D , Liu Z H , Chen J L , Wu G H 2005 *Materials Science Forum* **475-479** 2033
- [ 13 ] Karaca H E , Karaman I , Lagoudas D C *et al* 2003 *Scripta Mater.* **49** 831
- [ 14 ] Rives V , Prieto O , Dubey A *et al* 2003 *J. Catal.* **220** 161
- [ 15 ] Zhang W , Qian Z N , Shui Y , Liu Y Q , Wu G H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4879 ( in Chinese ) [ 张 炜、千正男、隋 郁、刘玉强、吴光恒 2005 物理学报 **54** 4879 ]
- [ 16 ] Oikawa K , Ota T , Gejima F , Ohmori T , Kainuma R , Ishida K 2001 *Mater. Trans. JIM.* **42** 2472
- [ 17 ] Dai X F , Liu G D , Liu Z H , Wu G H , Chen J L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4884 ( in Chinese ) [ 代学芳、刘国栋、柳祝红、吴光恒、陈京兰 2005 物理学报 **54** 4884 ]
- [ 18 ] Liu Y , Tan G , Miyazaki S *et al* 2003 *J Phys.* IV **112** 1025
- [ 19 ] Zhou W M , Jiang B H , Liu Y *et al* 2001 *Mater. Sci. Forum* **394** 569
- [ 20 ] Kishi Y , Craciunescu C , Sato Metal 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **262** L186
- [ 21 ] Liu Z H , Dai X F , Zhu Z Y , Hu H N , Chen J L , Liu G D , Wu G H 2004 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **37** 2643
- [ 22 ] Liu Z H , Zhang M , Cui Y T , Zhou Y Q , Wang W H , Wu G H 2003 *App. Phys. Lett.* **82** 424
- [ 23 ] Li Y X , Liu H Y , Meng F B , Yan L Q 2004 *App. Phys. Lett.* **84** 3594
- [ 24 ] Schlögl D L , Lograsso T A , Pecharsky A O 2004 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **785** 219
- [ 25 ] Comeliu C , Yoichi K , Lograsso T A , Wuttig M 2002 *Scrip. Mater.* **47** 285
- [ 26 ] Liu J , Xia M X , Zheng H X , Li J G 2005 *J. Alloy Comp.* ( in press )

# Structure and martensitic transformation of the CoNiZ alloys<sup>\*</sup>

Dai Xue-Fang<sup>1)</sup> Liu He-Yan<sup>2)</sup> Yan Li-Qin<sup>2)</sup> Qu Jing-Ping<sup>2)</sup>

Li Yang-Xian<sup>2)</sup> Chen Jing-Lan<sup>1)</sup> Wu Guang-Heng<sup>1)†</sup>

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

2) *School of Material Sciences and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*

(Received 9 September 2005; revised manuscript received 10 November 2005)

## Abstract

Structures of CoNiZ ( $Z = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ga}$ ) alloys have been investigated. We found that CoNiZ alloys have B2 structure with  $Z = \text{Sn}$  or  $\text{Sb}$ , but when  $Z = \text{Si}$ , the structure is fcc  $\gamma$  phase. When B2 structure coexists with  $\gamma$  phase in CoNiGa alloys,  $\gamma$  phase affects the temperature of martensitic transformation greatly. The structure of the alloy is determined by both the electron concentration and the size effect. The coexistence of two phases in the CoNiGa alloys can be changed by various heat treatment conditions. These results indicate that the martensitic transformation behaviors can be adjusted just by heat treatments, other than by modifying the composition as being done conventionally for other ferromagnetic shape memory materials.

**Keywords** : Heusler alloys, martensitic transformation,  $\gamma$  phase

**PACC** : 7500, 8185

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50471056) and the Natural Science Foundation of Hebei Province (Grant No. 503031).

<sup>†</sup> E-mail : usem201@aphy.iphy.ac.cn