

Mn<sub>70</sub>Fe<sub>30-x</sub>Co<sub>x</sub> (x = 0, 2, 4) 合金的组织与磁诱发应变\*

郭启云 彭文屹† 严明明 郭风丽

(南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330031)

(2013年2月3日收到; 2013年4月17日收到修改稿)

采用真空非自耗电弧炉熔炼, 然后进行固溶处理制备了 Mn<sub>70</sub>Fe<sub>30-x</sub>Co<sub>x</sub> (x = 0, 2, 4) 试样. 运用 X 射线衍射分析、显微组织分析、差示扫描量热法 (DSC)、标准电阻应变计法等实验方法, 研究了添加 Co 对 Mn-Fe 合金的磁诱发应变 (magnetic-field-induced strain, MFIS) 性能的影响. 研究表明, Mn<sub>70</sub>Fe<sub>30-x</sub>Co<sub>x</sub> (x = 0, 2, 4) 试样在室温下为单一的  $\gamma$  相组织. 随着 Co 含量的增加, Mn<sub>70</sub>Fe<sub>30-x</sub>Co<sub>x</sub> (x = 0, 2, 4) 试样的磁性转变温度  $T_N$  (Neel 点) 呈降低的趋势, 但都高于室温, 在室温下呈现反铁磁性; Mn<sub>70</sub>Fe<sub>30-x</sub>Co<sub>x</sub> (x = 0, 2, 4) 试样的最大磁诱发应变也呈增加的趋势. Mn<sub>70</sub>Fe<sub>26</sub>Co<sub>4</sub> 试样的 MFIS 在 1.1 T 时达到 60 ppm.

关键词: MnFe 合金, Co, 磁诱发应变

PACS: 75.20.En, 75.50.Ee

DOI: 10.7498/aps.62.157502

## 1 引言

反铁磁 Mn 基合金具有形状记忆效应 (SME)<sup>[1-3]</sup>、高阻尼性<sup>[4]</sup> 等多功能性, 其多功能性源于其马氏体相变和反铁磁转变<sup>[5]</sup>.  $\gamma$ -MnFe 合金反铁磁态在低磁场下具有高达  $10^{-3}$  磁诱发应变, 如 Peng 和 Zhang<sup>[6]</sup> 的研究表明, 反铁磁性 Fe<sub>58</sub>Mn<sub>42</sub> 合金在 1 T 和室温时 MFIS 可达 169 ppm, 合金还呈现出良好的塑性和加工性能, 成本也较低. 许云伟<sup>[7]</sup> 在研究退火态的 Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> 合金时发现, 在 1.9 T 的外磁场的的作用下, 其磁致伸缩可达  $873 \times 10^{-6}$ . 张健等<sup>[8]</sup> 在研究时效对 Mn<sub>70</sub>Fe<sub>25</sub>Cu<sub>5</sub> 合金的组织与磁诱发应变性能的影响时发现, 合金未时效时在室温下得到的是单一的  $\gamma$  相结构, 其 MFIS 在 1T 的外磁场下可达  $124 \times 10^{-6}$ . 在  $\gamma$ Mn 基合金中加入 Cu, Ni, Fe, Co 等元素时合金还是处于反铁磁状态, 这些合金的共同点是随着溶质元素浓度的增加, 晶体转变点和磁性转变点都将下降. Co-Mn-Fe 三元合金既有铁磁性, 又有反铁磁性, 还存在着铁磁性和反铁磁性共存的区域. 其中高 Mn

含量的该合金属于反铁磁性的<sup>[9]</sup>. Morito 等<sup>[10]</sup> 在 NiFeGa 中掺入了适量的 Co, 将合金的磁诱发应变从 0.02% 提高到了 0.07%. 刘国栋等<sup>[11]</sup> 的研究中发现 Co 元素替代 Ni 掺入 Mn<sub>2</sub>NiGa 样品中, 材料的相变温度有很大程度的降低, 饱和磁化强度和居里温度都有较大的提高, Co 元素始终起到稳定母相立方结构的作用. 本试验是在 MnFe 合金中掺入适量的 Co, 探讨其对合金组织和磁诱发应变性能的影响, 这对于 Mn-Fe 基合金磁形状记忆效应的研究有着重要的意义. 本实验借助于 X 射线衍射分析、显微组织分析、差示扫描分析和磁诱发应变分析研究了 Mn<sub>70</sub>Fe<sub>30-x</sub>Co<sub>x</sub> (x = 0, 2, 4) 合金的组织与磁诱发应变性能.

## 2 实验

本文中所使用的样品采用电解锰、铁和钴为原料, 在氩气保护气氛下的真空非自耗电弧炉中熔炼而成. 制备三种不同组分的 MnFeCo 合金: Mn<sub>70</sub>Fe<sub>30-x</sub>Co<sub>x</sub> (x = 0, 2, 4). 由于锰的易挥发性, 在配料时多加 5 wt.% 的锰的损耗量. 所用的真空非自耗电弧炉型号为 ZHW-600A, 其额定功率为 22 kW,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51061013)、江西省自然科学基金 (批准号: 2009GZC0091) 和江西省教育厅科技项目 (批准号: GJJ12033) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wenyi.peng@163.com

工作电压为 22—44 V, 额定电流为 600 A. 将铸锭放置在 SX2-4-12 型电阻炉 (额定功率为 4 kW) 中进行固溶处理, 固溶温度为 960 °C, 固溶时间为 30 h, 在水中淬火. 切割成 8 mm × 8 mm × 2 mm 的块状试样.

用 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射 (XRD) 仪观测试样的相结构. 用硝酸酒精 (硝酸浓度为 4%) 腐蚀试样, 在 MF3 型高性能金相显微镜下观察试样的微观组织. 用 NETZSCH DSC 200 F3 型差示扫描量热仪 (DSC) 分析试样的相转变. 采用标准电阻应变计法检测试样的磁诱发应变性能, 所用的应变片型号为 BF120-1AA, 电阻应变仪型号为 YJD-1, 应变片方向与外加磁场方向平行.

### 3 结果与分析

图 1 为  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样经固溶处理后的金相组织, 从图中可观察到, 试样组织类似于铁中的奥氏体组织, 晶粒为等轴状多边形,

在晶粒中能观察到孪晶组织, 在电镜下观察发现浮凸. 金相组织出现孪晶的原因可能有: 1) 合金中发生了 fcc-fct 马氏体相变, 产生了 fct 马氏体孪晶; 2) 磁性转变产生微孪晶; 3) 金相制样过程中由于应力等的影响而产生的孪晶. MnFe 合金 fct 结构的四方度 ( $1-c/a$ ) 很小, 彭文屹<sup>[12]</sup> 研究高锰  $\text{Mn}_{85.5}\text{Fe}_{9.5}\text{Cu}_{5.0}$  合金中得到其 fct 结构的四方度为 0.031, 这与 MnCu 合金<sup>[13]</sup> 的相比要小得多, 因此通过金相显微镜等常规方式难以直接观测到其中的孪晶, 支持该假设的电子衍射结果也很少. 张骥华、邓华铭等<sup>[1,5,14-18]</sup> 在  $\gamma$ -MnFe 合金中利用透射电镜观测到了合金的显微孪晶的形貌. 王晓宇等<sup>[15]</sup> 通过对 MnFe 金属薄膜成功观测到了孪晶结构对应的电子衍射花样. 因此该试样中发现的显微孪晶很可能不是马氏体孪晶. 由于试样没有发生马氏体相变, 而且反铁磁畸变产生的微孪晶也很小, 所以这三个试样中发现的孪晶很有可能是由于在制备金相的磨抛过程中产生的.

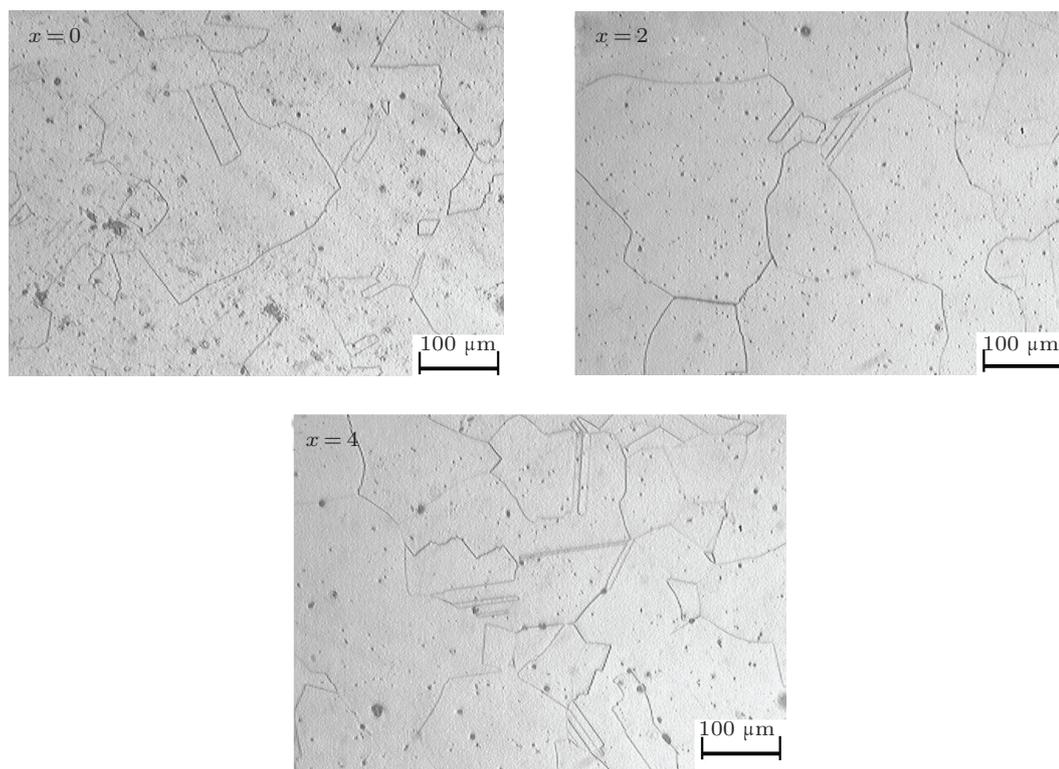


图 1  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样固溶处理后的金相组织

图 2 为  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 三个试样中都观察到 fcc( $\gamma$ ) 相的特征衍射峰, 都是  $\gamma$  相, 主要特征峰的晶面指数从低角到高角分别为 (111), (200), (220), (311). 表

明合金为 fcc 单相结构. XRD 中未发现有衍射峰的分峰, 说明试样中并未发生 fcc-fct 马氏体相变, 或者说发生马氏体相变的量很少, 强度太低不足以参加衍射, 因而在其中并未能发现. 因此 Co 的加入对

其的影响不是很大. 从图谱中还观察到, 峰位发生了微小偏移, 可能是反铁磁转变后产生的点阵畸变引起的. 由于锰的原子半径 (0.1366 nm)、铁的原子半径 (0.1241 nm) 和钴的原子半径 (0.1253 nm) 的不同, 晶体的点阵常数将随着合金中钴含量的增加而发生变化.

图 3 为  $Mn_{70}Fe_{30-x}Co_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样的 DSC 曲线. 从图中可以看出,  $x = 0$  和  $x = 2$  的试样的曲线上, 随着温度的升高, 曲线的斜率上升, 最后到一定温度后不再变化. 其中 DSC 曲线的斜率表征了材料在加热过程中等压热容 (等压热容  $C_p = dQ/dT$ ) 的变化情况, 在曲线斜率上升到不再变化的过程中合金的潜热发生了突变. 这一突变是由于合金发生了从顺磁到反铁磁的转变, 因此突变点为合金的尼尔点 ( $T_N$ )<sup>[19-22]</sup>, 即  $Mn_{70}Fe_{30}$  和  $Mn_{70}Fe_{28}Co_2$  试样的  $T_N$  点分别为 178.94 °C 和 173.49 °C. 试样在所

测量的室温至 200 °C 左右的温度范围内, 曲线上没有吸热放热峰的出现, 再由 XRD 结果可说明在此温度范围内, 没有发生  $fcc(\gamma) \rightarrow fct(\gamma')$  马氏体相变, 因此试样在室温下属于反铁磁奥氏体.

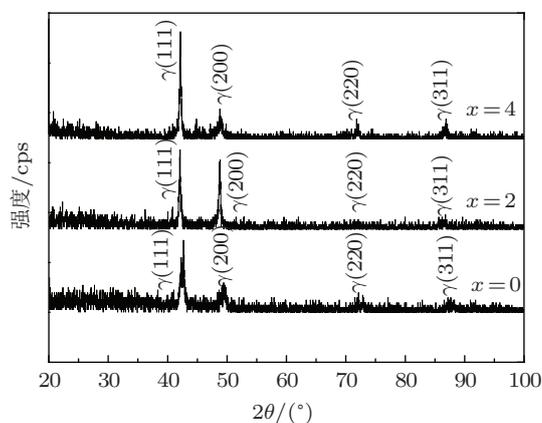


图 2  $Mn_{70}Fe_{30-x}Co_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样的 XRD 图谱

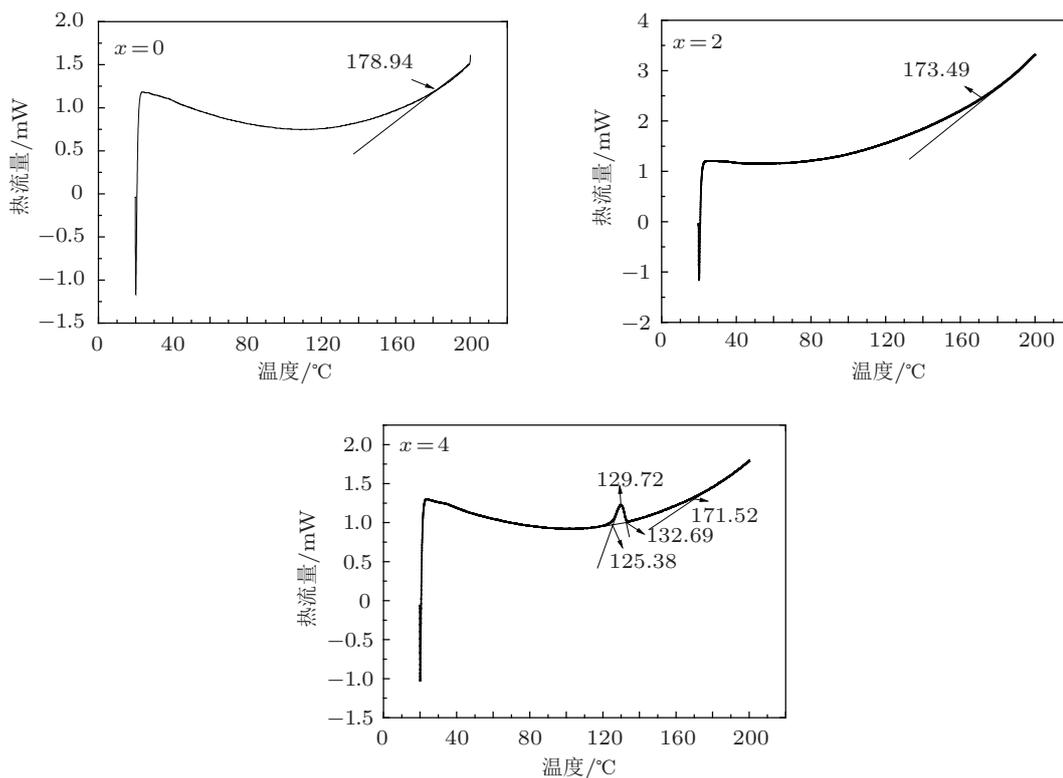


图 3  $Mn_{70}Fe_{30-x}Co_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样的 DSC 曲线

$x = 4$  试样在固溶淬火后出现了吸热峰. 马氏体相变为一级相变, 而磁性转变为二级相变, 或者说为弱二级相变, 发生相变的过程中热焓的表现分别为峰和拐点的变化. 所以若曲线中出现了峰, 表明样品发生了马氏体相变. 因而该曲线表明此试样在所测量的温度范围内发生了马氏体逆相

变. 其马氏体逆相变开始点为 125.38 °C, 结束点为 132.69 °C. 之后随着温度的升高, 曲线的斜率上升, 最后到一定温度后也不再变化. 因此该试样的尼尔点  $T_N$  为 171.52 °C. 从 XRD 结果可知, 该试样中没有 fct 相的出现. 可能是由于试样参加衍射的强度太低, 在 XRD 上观察不到.  $x = 4$  的试样在所测量

的温度范围内发生了马氏体相变, 而  $x = 0$  和  $x = 2$  的试样都没有发生马氏体相变, 可以说增加 Co 的含量, 提高了马氏体相变温度. 影响马氏体相变温度最重要的因素是基体中价电子浓度的变化和原子尺寸的变化. 随着价电子浓度的增加, 马氏体相变温度升高. 元素 Mn, Fe, Co 的价电子数分别为 7, 8, 9. 韩志达的研究<sup>[23]</sup>表明, 在  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46-x}\text{Co}_x\text{Sn}_{11}$  系列合金中, 由于价电子浓度的增加, Co 使材料马氏体转变温度迅速提高. 又由于 Co 的原子半径要大于 Fe 的原子半径, Co 取代 Fe 时引起晶格膨胀. 这两方面的共同作用的结果导致马氏体相变温度的升高.

随着 Co 含量的增加, 试样的  $T_N$  点也发生变化. 图 4 为试样成分与  $T_N$  之间的关系图. 从图中可知, 当 Co 含量从 0 增加到 4 时, 试样的  $T_N$  点从  $178.94^\circ\text{C}$  降低到  $171.52^\circ\text{C}$ , 试样的  $T_N$  随 Co 含量的增加而降低. 尽管  $T_N$  点降低了, 但都高于室温, 也就是说试样在室温为反铁磁状态.

图 5 为将  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样放在磁场中测量不同磁场强度下的磁诱发应变的结果. 从图中可以看出, 各个试样的 MFIS 都随

着外加磁场强度的升高而显著增加. 随着 Co 含量的增加,  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样的最大 MFIS 呈增加的趋势. 当外加磁场强度达到 1.1 T 时,  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30}$  和  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{28}\text{Co}_2$  试样的 MFIS 分别为 42 ppm 和 44 ppm. 而  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{26}\text{Co}_4$  试样的 MFIS 在 1.1 T 时达到 60 ppm. 当外加磁场强度降低时, 试样的 MFIS 都随着降低. 显示了 MnFeCo 合金能够在磁场中产生 MFIS, 并随着外加磁场强度的变化而变化.

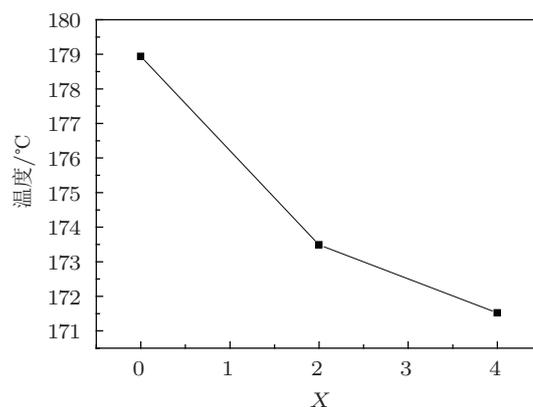


图 4  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样的 Co 含量与  $T_N$  关系图

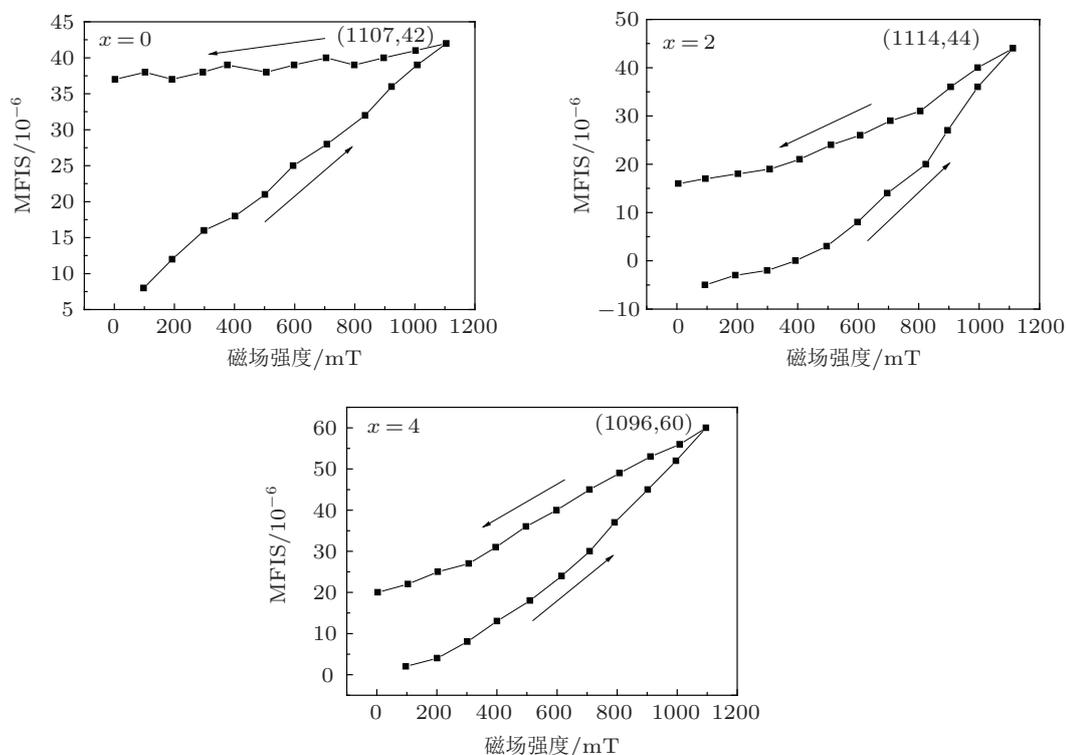


图 5  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样的 MFIS 曲线

实验中随着 Co 含量的增加, 各个试样的最大 MFIS 呈增加的趋势, 但是  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{28}\text{Co}_2$  试样的 MFIS 在最大磁场强度处与  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30}$  试样相比相差不大. 主要是由于  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30}$  和  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{28}\text{Co}_2$  试样都没有发生马氏体相变, 结合 XRD 和 DSC 结果可知. 随着外加磁场强度的降低, 试样的 MFIS 也随着降低, 但是  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30}$  试样相较于  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{28}\text{Co}_2$  和  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{26}\text{Co}_4$  试样来说, 变化不是很明显. 这可能是由于 Co 的加入影响了合金的磁晶各向异性能. Morito 等<sup>[10]</sup> 在对 NiFeGa 的研究结果中表明, Co 的加入会影响该合金的磁晶各向异性能.

从 DSC 结果可知,  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30}$  和  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{28}\text{Co}_2$  试样随着温度的升高和降低, 未见明显的吸热和放热峰. 即我们可以确定该合金不发生马氏体相变, 此合金发生其磁诱发应变不是马氏体孪晶变体的重组引起. 该合金中未发生马氏体相变, 却产生了磁诱发应变, 可能是由于制备试样时考虑到元素锰的易挥发性而多加了 5 wt.% 的锰, 导致材料熔炼后试样中的锰元素比计算值要高. 试样的组织图显示试样是单相组织, 因此没有做能谱分析. 根据邓华铭等<sup>[24]</sup> 研究: Mn-Fe 合金中, 当 71.3% Mn-Fe 基合金在未发生马氏体相变的情况下, 也可以形成微孪晶. 且 Mn 含量 > 70% 时, Mn 离子的磁矩  $f$  随着

锰含量的增加而连续升高. 原奥氏体面心立方点阵的点阵畸变度也随锰含量的增加而逐渐增大, 相应地贮存着一定的弹性能. 同时, 由于反铁磁有序偏离了各向同性的顺磁状态也要伴随晶体点阵的四方畸变. 容易想象, 这两方面的综合结果有可能使 Mn-Fe 合金 (> 71.3% 原子分数 Mn) 经顺磁  $\rightarrow$  反铁磁转变以后的点阵畸变度超过某一临界值, 并通过应变释放机理而形成大量的显微孪晶, 这些显微孪晶在外磁场作用下的移动将产生非弹性应变, 磁场推动孪晶运动引起大的宏观磁诱发应变.

## 4 结论

1.  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样在室温下为单一的  $\gamma$  相组织.

2. 随着 Co 含量的增加,  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样的  $T_N$  点呈降低的趋势, 但都高于室温, 在室温下呈现反铁磁性.  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{26}\text{Co}_4$  试样发生了马氏体逆相变, 相变开始点和结束点分别为 125.38 °C 和 132.69 °C.

3. 随着 Co 含量的增加,  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) 试样的最大 MFIS 呈增加的趋势.  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{26}\text{Co}_4$  试样的 MFIS 在 1.1 T 时达到 60 ppm.

- [1] Deng H M 2001 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiaotong University) (in Chinese) [邓华铭 2001 博士学位论文 (上海: 上海交通大学)]
- [2] Vintaykin Y Z, Sakhno V M, Udovko V A 1978 *Phys. Met. Metall.* **46** 161
- [3] Nittono O, Satoh T, Koyama Y 1981 *Trans. Jpn. Inst. Met.* **22** 225
- [4] Nosova G, Vintaikin E 1999 *Scripta Mater.* **40** 347
- [5] Wang X Y, Peng W Y, Zhang J H 2006 *Mater. Sci. Engin. A* **438-440** 194
- [6] Peng W Y, Zhang J H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262501
- [7] Xu Y W 2008 *M. S. Dissertatio* (Zhejiang: Zhejiang University) (in Chinese) [许云伟 2008 硕士学位论文 (浙江: 浙江大学)]
- [8] Zhang J, Peng W Y, Guo Q Y, Chen S F 2012 *Hot Working Techno.* **41** 186 (in Chinese) [张健, 彭文屹, 郭启云, 陈水发 2012 热加工工艺 **41** 186]
- [9] Chikazumi S, (Translated by Yang Y S, Han J D) 1948 *Magnetic Manual* (Volume 2) (Beijing: Metallurgical Industry Press) p186 (in Chinese) [近角聪信等编杨英善, 韩俊德译 1948 磁性体手册 (中册) (北京: 冶金工业出版社) 第 186 页]
- [10] Morito H, Oikawa K, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K, Takagi T 2005 *J. Magn. Mater.* **290-291** 850
- [11] Liu G D, Wang X Q, Dai X F, Liu Z H, Yu S Y, Chen J L, Wu G H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4883 (in Chinese) [刘国栋, 王新强, 代学芳, 柳祝红, 于淑云, 陈京兰, 吴光恒 2006 物理学报 **55** 4883]
- [12] Peng W Y 2006 *Ph.D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiaotong University) (in Chinese) [彭文屹 2006 博士学位论文 (上海: 上海交通大学)]
- [13] Yin F X, Ohsawa Y, Sato A, Kawahara K 2000 *Acta Mater.* **48** 1273
- [14] Peng W Y, Zhang J H, Chen S P, Hsu T Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 022506
- [15] Wang X Y, Peng W Y, Rong Y H, Zhang J H 2005 *J. Chin. Elect. Microsc. Soc.* **24** 286 (in Chinese) [王晓宇, 彭文屹, 戎咏华, 张骥华 2005 电子显微学报 **24** 286]
- [16] Peng W Y, Wang X Y, Zhang J J, Zhang J H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **99** 033908
- [17] Zhang J H, Peng W Y, Lu P, Hsu T Y 2004 *Phys. Stat. Sol.* **1** 1772
- [18] Zhang J J, Peng W Y, Zhang J H 2006 *J. Funct. Mater.* **12** 1917 (in Chinese) [张金金, 彭文屹, 张骥华 2006 功能材料 **12** 1917]
- [19] Makhurane P, Gaunt P 1969 *J. Phys. C: Solid. State. Phys.* **2** 959
- [20] Kennedy S J, Hicks T J 1987 *J Phys F: Met. Phys.* **17** 1599
- [21] Peng W Y, Qin J, Zhang A S, Yan M M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 8244 (in Chinese) [彭文屹, 覃金, 章爱生, 严明明 2004 物理学报 **53** 8244]
- [22] Peng W Y, Qin J, Yan M M 2010 *J. Magn. Mater. Dev.* **8** 27 (in Chinese) [彭文屹, 覃金, 严明明 2010 磁性材料及器件 **8** 27]
- [23] Han Z D 2009 *J. Changshu Institute Techno.* (Natural Science) **23** 19 (in Chinese) [韩志达 2009 常熟理工学院学报 (自然科学) **23** 19]
- [24] Deng H M, Zhong Z Y, Zhang J H, Chen S C 2002 *J. Shanghai Jiaotong University* **36** 28 (in Chinese) [邓华铭, 钟志源, 张骥华 2002 上海交通大学学报 **36** 28]

# Microstructure and magnetic-field-induced strain in $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$ ( $x = 0, 2, 4$ ) alloys\*

Guo Qi-Yun Peng Wen-Yi<sup>†</sup> Yan Ming-Ming Guo Feng-Li

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(Received 3 February 2013; revised manuscript received 17 April 2013)

## Abstract

$\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) alloys were prepared using non-consumable vacuum arc furnace smelting followed by subsequently solution treatment. The effect of Co content on the property of magnetic-field-induced strain (MFIS) was studied by means of X-ray diffraction (XRD), photomicrograph, differential scanning calorimetry (DSC), and resistance strain gauge method. Result shows that  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0, 2, 4$ ) alloys are of single phase  $\gamma$  at room temperature. With the increase of Co content, the Néel temperatures of alloys decrease, which are all higher than room temperature, i.e., the alloys exhibit antiferromagnetic austenite microstructure at room temperature after quenching from high temperatures. Alloys possess much larger MFIS with the increase of Co content, and taking  $\text{Mn}_{70}\text{Fe}_{26}\text{Co}_4$  as an example, when the magnetic field strength is 1.1 T, the MFIS is at its maximum,  $6 \times 10^{-5}$ .

**Keywords:** MnFe alloy, Co, magnetic-field-induced strain

**PACS:** 75.20.En, 75.50.Ee

**DOI:** 10.7498/aps.62.157502

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51061013), the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant No. 2009GZC0091), and the Scientific Research Foundation of Jiangxi Provincial Educational Department, China (Grant No. GJJ12033).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wenyi.peng@163.com