

铁磁性 Co-Fe 记忆合金的马氏体相变特性及形状记忆效应

马云庆, 江惠芳, 杨水源, 王翠萍, 刘兴军

(厦门大学, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用光学显微镜、X 射线衍射、DSC、弯曲试验等方法研究了 Co-Fe 合金的微观组织结构、马氏体相变特性及形状记忆效应。结果表明: Co-Fe 合金的记忆效应源自合金中的 fcc/hcp 马氏体相变; Co-xFe ($x=2\% \sim 6\%$, 质量分数)合金在 $x \geq 5.65\%$ 时为单一 fcc 结构的 γ 相, 在 $x \leq 5.6$ 时为含有 ε 马氏体相和 γ 相的双相组织; 该合金的马氏体相变温度随着 Fe 含量的增加而线性降低, 之间关系为: M_s ($^{\circ}\text{C}$) = $417 - 69.97x(\text{Fe}\%)$; Co-4Fe 合金的形状记忆可回复应变最大为 0.86%, 相信通过进一步的热处理和记忆训练, 该合金会表现出更好的记忆效应。

关键词: Co-Fe 合金; 马氏体相变; 组织结构; 形状记忆效应

中图分类号: TG139.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0409-04

自 1996 年 Ullakko 等人首次报道了 265 K 温度时 Ni_2MnGa 单晶沿 [001] 方向在 640 kA/m 外界磁场作用下产生 0.2% 的磁致应变之后^[1], 这种磁致形状记忆合金引起了世界范围内的广泛关注。目前已研究过多种材料体系的磁致形状记忆合金, 如 NiMnGa ^[2-4]、 FePd ^[5]、 FePt ^[6]、 $\text{CoNi}(\text{Al}, \text{Ga})$ ^[7,8]、 NiFeGa ^[9]、 $\text{NiMn}(\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb})$ ^[10] 等。目前 Ni_2MnGa 合金的最大磁致应变已达约 10% (外界磁场小于 1T)^[11], 远远超过巨磁致伸缩材料的磁致伸缩量值, 但这些磁致记忆合金仍在塑性、相变温度、居里温度等方面存在一些关键性问题, 如普遍较脆、马氏体相变温度和居里温度需提高等。

一些 Co 基合金如 CoNi ^[12]、 CoAl ^[13]、 CoSi ^[14] 等均表现出一定的形状记忆效应, 且具有高的饱和磁化强度、居里温度和马氏体相变温度, 因而被认为具有发展成为良好磁致形状记忆合金的潜力。最近作者发现 Co-Fe 合金中也有类似的记忆效应, 并表现出良好的塑性和更高的饱和磁化强度。本实验目的在于研究多晶 Co-xFe ($x=2\% \sim 6\%$, 质量分数, 下同) 合金的微观组织、马氏体相变特性及形状记忆效应。

1 实验

采用氩气气氛保护下的非自耗真空电弧炉制备 Co-xFe ($x=2\% \sim 6\%$) 二元合金。将熔炼好的纽扣锭热轧成 1 mm 厚的薄板, 然后进行切割并封入真空石英管

中进行 1200 $^{\circ}\text{C}$ 、1 h 的固溶处理后淬火。

采用光学显微镜及透射电子显微镜观察合金的微观组织形貌, TEM 样品使用电解双喷方法制备, 电解液为 20% 高氯酸 + 80% 乙醇; 用 Regaku D/Max 2200 PC 型 X 射线衍射仪分析合金的相结构; 合金的马氏体相变温度用差示扫描量热仪 DSC (Netzsch STA 449) 进行测定。

采用弯曲法测定合金的形状记忆效应, 试样的尺寸为 1 mm \times 3 mm \times 50 mm。试样在室温时弯曲成圆形, 对应的预应变为 ε_i , 卸载后的应变为 ε_c , 加热回复后的应变为 ε_h 。应变用下式得到: $\varepsilon = t/(2r+t)$, 其中 t 和 r 分别为试样的厚度和弯曲半径。合金的形状记忆可回复应变 $\varepsilon_{\text{SME}} = \varepsilon_c - \varepsilon_h$ 。

2 结果和讨论

2.1 微观组织结构

Co-xFe ($x=2\% \sim 6\%$) 合金在室温下的 X 射线衍射图如图 1 所示。从图 1 可见: Co-2Fe 合金的衍射峰主要源自 ε 相, 这表明大部分母相已转变为 ε 马氏体, 只有少量的残余 γ 相, 当 Fe 含量从 2% 增加到 5.6% 时, γ 相峰的衍射强度逐渐增强, 当 Fe 含量大于 5.65% 时所有的衍射峰均标定为单一的 γ 相, 无 ε 马氏体相的衍射峰, 由此可断定: 当 Fe 含量高于 5.65% 时, Co-xFe 合金的马氏体相变开始温度低于室温 (25 $^{\circ}\text{C}$)。计算

收稿日期: 2008-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(50771086); 福建省新世纪优秀人才支持计划项目资助

作者简介: 马云庆, 男, 1970 年生, 博士, 副教授, 厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005, 电话: 0592-2189688, E-mail: myq@xmu.edu.cn

后表明：Co-xFe ($x=2\% \sim 6\%$)合金中 γ 和 ϵ 相的晶格参数较稳定，其中 γ 相为 $a=0.3186 \text{ nm}$ ， ϵ 相为 $a=0.6653 \text{ nm}$ ， $c=0.4082 \text{ nm}$ 。

图 2 为 Co-4Fe 合金从 1200 °C 的单相 γ 区淬火后的光学显微照片。从中可清晰地观察到典型的 ϵ 马氏体带状结构，带状结构周围的白色区域为 γ 相。在透射电镜下， ϵ 马氏体相的形貌如图 3 所示。可见是典型的层错结构。在进行 TEM 观察时，一些区域 γ 相的形貌如图 4a 所示。其选区电子衍射花样见图 4b。经标定后，确为 fcc 结构的 γ 相，电子束的入射方向为 $[\bar{1}12]$ ，从 TEM 形貌上看， γ 相上分布着一些细小弥散的析出物，其精细结构尚需进行进一步的研究。

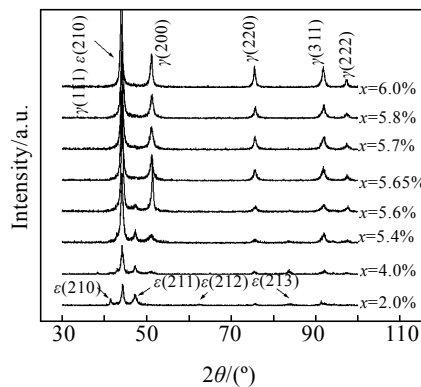


图 1 Co-xFe($x=2\% \sim 6\%$)合金淬火后的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Co-xFe ($x=2\% \sim 6\%$) alloys quenched at 1200 °C

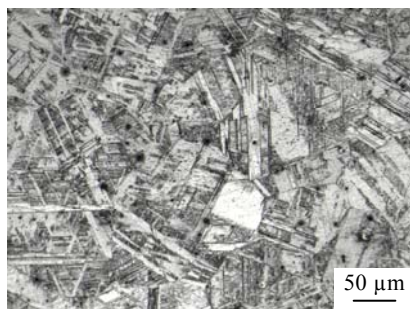


图 2 Co-4Fe 合金淬火后的光学显微组织照片

Fig.2 Optical micrograph of Co-4Fe alloy quenched at 1200 °C

2.2 马氏体相变特性

图 5 为 Co-2Fe 合金的 DSC 测试结果。从图可知奥氏体开始转变温度 A_s 、终了温度 A_f 分别为 359.4 和 378.6 °C。其马氏体转变开始温度 M_s 、终了温度 M_f 分别为 276.6 和 236.4 °C。用同样的方法测定了其它 Co-xFe ($x=2\% \sim 6\%$)合金的相转变特征温度，但高 Fe

含量的 Co-Fe 合金在冷却和加热时均没有相变峰出现，究其原因可能是由于以下两点：(1) 随 Fe 含量的增加，马氏体的量逐渐减少（见前文 X 射线论述），马氏体量的减少必然导致相变潜热的降低；(2) γ/ϵ 马氏体相变是晶体学中最简单的晶体学转变，fcc 和 hcp 相均属密排结构，只是排列方式不同， $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变是通过在每个 $\{111\}_\gamma$ 晶面的 $\langle 112 \rangle_\gamma$ 方向上进行剪切得到的^[13]，这种相变所对应的相变潜热本身也会较小。以上两个因素可能会导致高 Fe 含量 Co-Fe 合金的相变潜热小到无法由 DSC 仪器测出，需要采用其它的手段来表征其马氏体相变温度。

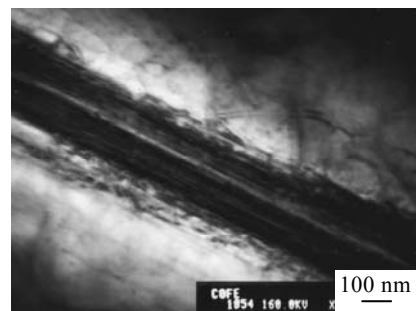


图 3 Co-4Fe 合金中马氏体相典型层错结构 TEM 照片
Fig.3 TEM photograph of Co-4Fe alloy showing the typical stacking faults of the martensite

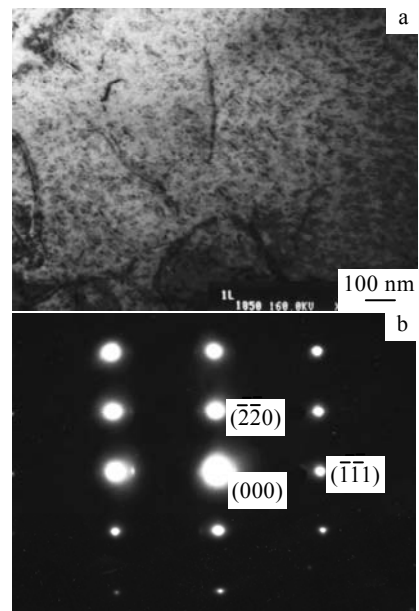


图 4 Co-4Fe 合金中一些区域 γ 相的形貌及对应的 SAED 衍射图
Fig.4 Microstructure of γ phase in some regions of the Co-4Fe alloy(a) and corresponding SAED pattern(b)

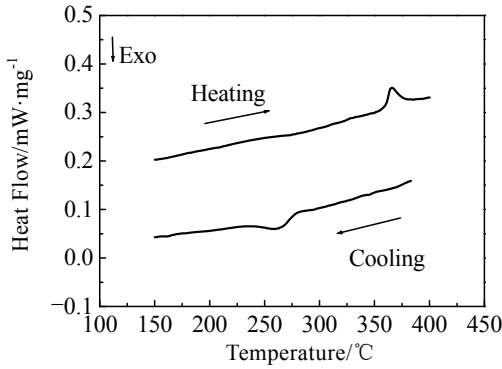


图 5 Co-2Fe 合金的 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of Co-2Fe alloy

通过目前已获得的数据可以估算 Co-Fe 合金的马氏体相变温度，结果如图 6 所示。纯 Co 的 M_s 为 417 °C^[15]，Co-2Fe 合金的 M_s 为 276.6 °C（DSC 测试结果），Co-5.6Fe 合金的 M_s 约 25 °C（X 射线结果），可见相变开始温度随 Fe 含量的增加而降低，通过拟合可以得到 Co-Fe 合金的 M_s 与 Fe 含量存在如下的线性关系： M_s (°C) = 417 - 69.97x(Fe%)。

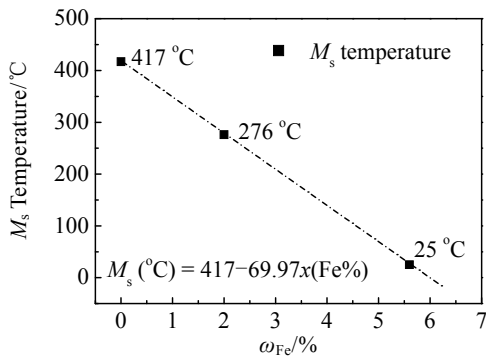


图 6 Co-Fe 合金马氏体相变开始温度与 Fe 含量的关系
Fig.6 Relationship between martensitic transformation temperatures and Fe contents in Co-Fe alloys

2.3 形状记忆效应

图 7 为 Co-4Fe 合金在不同预应变下的形状记忆可回复应变。可见：随预应变的增加，形状记忆可回复应变先升高后降低，最大值出现在 1.79% 预应变处，此时的可回复应变为 0.86%。这种现象符合一般记忆合金的普遍规律，一定范围内的预应变增加可提高形状记忆可回复应变，但过大的预应变会造成合金中不可逆滑移变形的增加，从而损害形状记忆效应。

图 8 为 Co-4Fe 合金预变形卸载后从室温逐渐加热至 600 °C 过程中试样的表面应变随温度的变化。从图中可见：从室温升高到 200 °C 只造成少许的形状回复，绝

大部分的形状回复出现在 200~300 °C 之间，可见 Co-4Fe 合金的逆马氏体相变温度介于 200~300 °C 之间。图中 Co-4Fe 合金的形状记忆可回复应变为 0.86%，该数值比 CoAl 合金的 1.1%^[13]小，但比 CoSi 合金的 0.34%^[14]大。Co 基合金的 fcc/hcp 马氏体相变属于非热弹性马氏体相变，其可回复应变源自肖克莱不全位错的可逆运动，考虑到从 hcp 到 fcc 的逆马氏体相变有多种路径^[16]，其可回复应变远小于 NiTi 合金是可以理解的。从另一方面说，Co-Fe 合金的形状记忆机制与 FeMnSi 合金的类似，二者均属于非热弹性马氏体相变，鉴于 FeMnSi 合金通过“记忆训练”产生的应力诱发马氏体可表现出良好的记忆效应，可以推测通过一定的训练方式在 Co-Fe 合金中形成应力诱发马氏体也将会获得较好的记忆效应。另外：该合金 TEM 观察时在母相 (γ 相) 上分布着一些细小弥散的析出物，据此也可推测通过一定的热处理方式改变第二相的数量、大小及分布，从而可利用第二相对母相的强化作用来改善合金的记忆效应，这两方面均可进行进一步的探索研究。

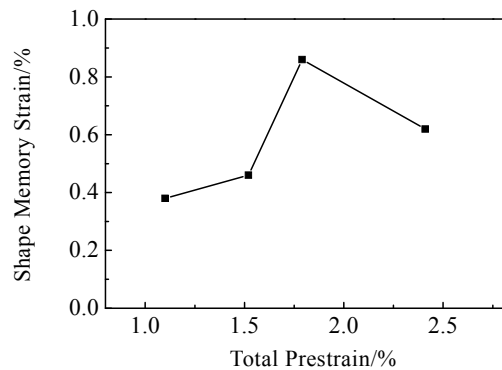


图 7 Co-4Fe 合金在不同预应变下的形状记忆可回复应变
Fig.7 Shape memory recovery strains of Co-4Fe alloy at different prestrains

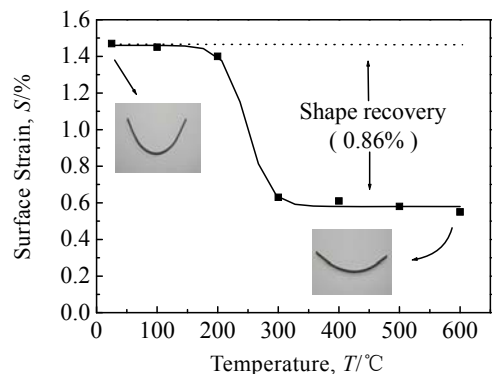


图 8 Co-4Fe 合金预变形卸载后从室温逐渐加热至 600 °C 的形状回复
Fig.8 Shape recovery of Co-4Fe alloy gradually heated from room temperature to 600 °C

3 结 论

1) Co-xFe ($x=2\% \sim 6\%$)合金在 $x \geq 5.65\%$ 时为单一 fcc 结构的 γ 相, 在 $x \leq 5.6\%$ 时为含有 ϵ 马氏体相和 γ 相的双相组织。

2) Co-xFe ($x=2\% \sim 6\%$)合金的马氏体相变温度随着 Fe 含量的增加而线性降低, 之间关系如下式: M_s ($^{\circ}\text{C}$) = $417 - 69.97x(\text{Fe}\%)$ 。

3) Co-Fe 合金的记忆效应源自合金中的 fcc/hcp 马氏体相变, Co-4Fe 的形状记忆可回复应变最大可达 0.86%, 相信通过进一步的热处理和记忆训练, 该合金会表现出更好的记忆效应。

参考文献 References

- [1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 1996, 69: 1966
- [2] Liu Yan(刘 岩), Wang Jinchang(王锦昌), Feng Chude(冯楚德) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报) [J], 2000, 15(6): 961
- [3] Gao Zhiyong (高志勇), Wang Zhong (王 中), Zheng Yufeng (郑玉峰) *et al.* *Journal of Function Materials*(功能材料)[J], 2001, 32(1): 22
- [4] Liu Zhuhong(柳祝红), Wu Guangheng(吴光恒), Wang Wenhong(王文洪) *et al.* *Journal Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2002, 51(3): 640
- [5] Wada T, Liang Y C, Kato H *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2003, 361: 75
- [6] Kakeshita T, Takeuchi T, Fukuda T *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2000, 77: 1502
- [7] Wuttig M, Li J, Craciunescu C *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2001, 44: 2393
- [8] Morito H, Fujita A, Fukamichi K *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2002, 81: 1657
- [9] Li Yan, Jiang Chengbao, Liang Ting *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2003, 48: 1255
- [10] Sutou Y, Imano Y, Koeda N *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2004, 85: 4358
- [11] Sozinov A, Likhachev A A, Lanska N *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2002, 80: 1746
- [12] Liu Yan, Zhou Weiming, Qi Xuan *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2001, 78: 3660
- [13] Omori T, Sutou Y, Oikawa K *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2005, 52: 565
- [14] Omori T, Ito W, Ando K *et al.* *Mater Transactions*[J], 2006, 47: 2377
- [15] Omori T, Sutou Y, Oikawa K *et al.* *Mater Transactions*[J], 2003, 44(12): 2732
- [16] Liu Yinong, Yang Hong, Liu Yan. *Acta Materialia*[J], 2005, 53: 3625

Martensitic Transformation Behavior and Shape Memory Effect of Co-Fe Ferromagnetic Shape Memory Alloys

Ma Yunqing, Jiang Huifang, Yang Shuiyuan, Wang Cuiping, Liu Xingjun
(Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Microstructure, martensitic transformation temperature and shape memory effect of Co-Fe alloys were investigated by optical observation, X-ray diffraction, DSC and bending tests. Results show that the shape memory effect of Co-Fe alloys is associated with the fcc/hcp martensitic transformation. When Fe content is higher than 5.65wt%, the microstructure exhibits single γ phase with fcc structure. When Fe content is lower than 5.6wt%, the microstructure consists of γ phase and ϵ martensitic phase with hcp structure. The martensitic transformation temperatures of Co-xFe alloys are almost linearly decreased with increasing Fe content, following the relationship: M_s ($^{\circ}\text{C}$) = $417 - 69.97x(\text{Fe}\%)$. The highest recoverable strain of Co-4Fe (wt%) alloy is 0.86%. It is believed that Co-Fe alloys will exhibit better shape memory effect after proper heat treatment and shape memory training.

Key words: Co-Fe alloys; martensitic transformation; microstructure; shape memory effect

Biography: Ma Yunqing, Ph. D., Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China, Tel: 0086-592-2189688, E-mail: myq@xmu.edu.cn