

Ni-Fe-Ga磁性形状记忆合金的研究现状及发展¹

孙瑞涛, 韩明, 张雯, 于忠辉, 王立东, 庞年斌

山东理工大学机械工程学院, 山东淄博(255049)

E-mail: rst26tao@163.com

摘 要: Ni-Fe-Ga磁性形状记忆合金是一种新发展起来的形状记忆材料, 具有大恢复应变、大输出应力、高响应频率和可精确控制的综合特性, 有望成为压电陶瓷和磁致伸缩材料之后的新一代驱动与传感材料。系统阐述了近年来Ni-Fe-Ga铁磁性形状记忆合金的结构、相变、磁性形状记忆效应、制备方法及其热处理等方面的研究进展, 并对其中存在的问题进行了讨论。

关键词: Ni-Fe-Ga; 磁性形状记忆合金; 马氏体相变

中图分类号: TG139.6 **文献标识码:** A

1. 引言

Ni-Fe-Ga 形状记忆合金是一种继 Ni-Mn-Ga 合金之后新发展起来的磁性形状记忆材料。与 Ni-Mn-Ga 合金相比, 该合金同样具有大恢复应变、大输出应力、高响应频率和可精确控制等综合特性, 使其可能在大功率水下声呐、微位移器、震动和噪声控制、线性马达、微波器件、机

器人等领域有重要应用, 有望成为继压电陶瓷和磁致伸缩材料之后的新一代驱动与传感材料。传统形状记忆合金, 如 TiNi 基、Cu 基、Fe 基等, 虽然具有较大的可逆恢复应变和大的恢复力, 但由于受温度场驱动, 其响应频率很低(1Hz 左右)。与传统形状记忆合金相比, 压电陶瓷和磁致伸缩材料虽然具有很高的响应频率(1000Hz 左右), 但所能达到的最大应变也只有 0.2%, 限制了材料在实际工程中的应用^[1]。磁性形状记忆合金(Magnetic Shape Memory Alloy, MSMA)不但具有传统形状记忆合金受温度场控制的热弹性形状记忆效应, 而且具有受磁场控制的磁性形状记忆效应(Magnetic Shape Memory Effect, MSME)。目前报道 MSMA 的最大磁致应变为 9.4%^[2], 最高响应频率可达 5000Hz^[3], 弥补了传统形状记忆合金响应频率慢、压电及磁致伸缩材料应变小的不足, 是一种较为理想的驱动材料。同时, 独特的磁性能使 MSMA 可用作温度场

及磁场的传感器, 因而具有广阔的应用前景。

目前, 已发现的磁性形状记忆合金主要包括: Ni 系合金 Ni-Mn-Ga, Ni-Fe-Ga, Ni-Al-Mn, Ni-Co-Al 等; Co 系合金 Co-Mn, Co-Ni, Co-Ni-Ga 等; Fe 系合金 Fe-Pd, Fe-Mn-Si, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Pt, Fe-C, Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co 等。其中, Ni-Mn-Ga 合金是最早发现的 MSMA, 对它的研究也最为深入和最具代表性, 并且已实现初步应用^[4-6]。但是 Ni-Mn-Ga 合金脆性大的缺点限制了它的实用性, 所以 2002 年以来一种新型高强高韧磁性形状记忆合金——Ni-Fe-Ga 合金的研究成为新的热点课题。本文将对 Ni-Fe-Ga 合金目前的研究现状进行系统的概括。

2. 合金的晶体结构

对Ni-Fe-Ga合金进行X射线衍射分析以及选区电子衍射测试, 结果表明母相奥氏体晶体结构属于立方系L2₁型有序结构^[7], 其晶格参数为: $a=b=c=0.574\text{nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 空间群为

¹ *基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (Y2006F61)

Fm3m。如图1所示，它可以看成是由四个相互贯穿的面心亚点阵构成，原子A、B、C、D分别占据(0, 0, 0), (1/4, 1/4, 1/4), (1/2, 1/2, 1/2), (3/4, 3/4, 3/4)位置。Ni在A和C的位置，而Fe和Ga分别在B和D的位置。

文献[8]对 Ni_2FeGa 合金的预马氏体和马氏体相变进行了研究，在低于 145K 时发现了调制结构 10M、12M、14M。余慧茹等^[9]在室温条件下对 $\text{Ni}_{56}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{27}$ 合金进行 X 射线衍射分析时也发现了 12M 结构马氏体。这与文献[10]报道的，在 TEM 下发现的 12M 结构是相吻合的。此外，在 Ni_2FeGa 合金中还观察到有一种 L1_0 非调制四方马氏体结构^[11]。郑红星等^[12]采用 DSC 和 XRD 研究了 Ni-Fe-Ga 磁性形状记忆合金的马氏体相变行为，在多晶 $\text{Ni}_{56.5}\text{Fe}_{19.0}\text{Ga}_{24.5}$ 和 $\text{Ni}_{56.3}\text{Fe}_{17.0}\text{Ga}_{26.7}$ 合金中除了马氏体相变外，还观测到了一次完整的、正相变和逆相变对应出现的、单纯由温度诱发的中间马氏体相变，并测得室温下合金的稳态马氏体均为 14M 结构。

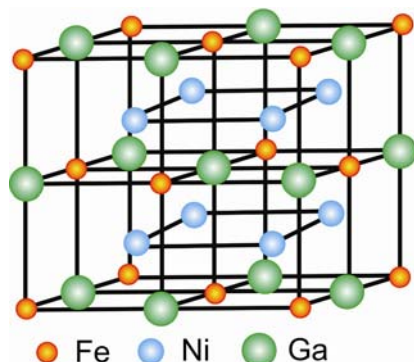


图 1 Ni-Fe-Ga 合金 L2_1 结构单元

Fig.1 L2_1 structure of Ni-Fe-Ga alloy

3. 合金的成分与相变

成分是影响磁性形状记忆的重要因素，成分的微小变化将直接影响到马氏体相变温度、热滞、相变潜热、居里温度、磁化强度和点阵参数等参量^[8-19]。如在Ni-Fe-Ga合金中，Ga含量不变时，随着合金中Fe含量的升高，合金的相变温度逐渐下降，而居里温度逐渐升高^[14]。文献^[15]研究了Ni、Ga对马氏体转变温度的影响，图2显示了电子浓度对相变温度的影响，相变点温度随着电子浓度的增大也随之提高。图3是合金中能发生马氏体相变的成分分配范围，只有合金的成分在阴影的范围内才可能发生马氏体相变。Oikawa、Ducher等^[16, 17]对相平衡进行了细致的研究，Raghavan建立了Ni-Fe-Ga合金的三元相图^[18]，这对科技工作者研究此合金的成分、组织和性能间的关系提供了依据。对于Ni-Fe-Ga合金，通过调整化学组分，可以在非化学计量晶体中找到其高居里温度、高饱和磁化强度和宽温度稳定区，同时还可找到其马氏体相变温度在室温以上范围的最佳成分分配比。

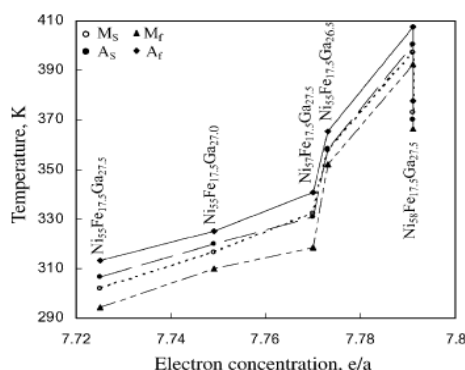


图2 相变温度与电子浓度的关系曲线

Fig.2 Relation between phase transformation temperature and electron concentration

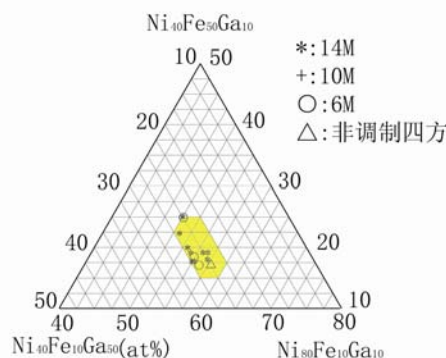


图3 Ni-Fe-Ga 合金发生马氏体相变的成分范围

Fig.3 Composition diagram of Ni-Fe-Ga alloy martensitic transformation

4. 合金的磁性形状记忆效应

在磁性能方面, Li等^[15]对 $\text{Ni}_{50+x}\text{Fe}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ 系列合金磁化特性的研究表明, 室温下饱和磁化强度 M_s 随Fe含量增加而上升, M_s 一般在30emu/g左右, 这与文献^[13]的结果类似。Liu等^[7]对 Ni_2FeGa 薄带的研究表明, 由于不同的磁各向异性, 低于马氏体相变温度时磁化难以达到饱和, 但是高于相变温度时易于达到饱和。低温时马氏体相具有高的磁化强度 $73\text{Am}^2/\text{kg}$ 和高的饱和磁场0.6T, 但是到高温母相时磁化强度降低至 $60\text{Am}^2/\text{kg}$ 和0.15T。值得一提的是, Ni_2FeGa 的马氏体饱和磁场为0.6T, 这比 Ni_2MnGa 的大约1.0T要低得多^[4]。对于相变点在室温以上的Ni-Fe-Ga合金(即室温为马氏体态), 其马氏体为磁畴尺寸很大的无调制马氏体, 而 Ni_2FeGa 的马氏体为磁畴尺寸很小的调制型马氏体^[16]。

Ni-Fe-Ga合金的磁性形状记忆效应主要表现在应变方面, 当该合金为单晶时, 其磁致应变最大。在磁致应变方面, Morito等^[19]研究了单变体状态下的 $\text{Ni}_{54.2}\text{Fe}_{19.3}\text{Ga}_{26.5}$ 合金的磁场诱发应变及磁晶各向异性性能。该单晶合金马氏体相在5K时的磁晶各向异性常数为 $118 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$, 在单变体状态下, 可以获得0.02%的可回复磁场诱发应变, 而磁晶各向异性常数随温度的升高而降低。而且, 随着温度的提高, 磁场诱发应变不断增加, 到达100K后, 随着温度的提高, 磁场诱发应变开始下降, 直到150K时, 应变降为0。通过掺杂其它元素可以来改善合金的性能, 如添加Co可以将Ni-Fe-Ga合金的磁致应变提高到0.7%^[20]。

5. 合金的制备及热处理

对于大多数的Heusler合金, 传统的合成方法是电弧熔炼。但是, Liu等^[7]的研究表明,

这种传统熔炼方法不能用于合成单一的 Ni_2FeGa 合金的 L_{21} 结构。由于在常规的凝固过程中存在着形成 γ 固溶体相和形成金属间化合物相的激烈竞争,一旦形成了 γ 相,将会阻碍纯 L_{21} 相的形成,影响合金的磁性能。而通过强直液态快速冷却方法制成的 Ni_2FeGa 合金带[21],由单一 L_{21} 相组成,热致相变应变为0.3%。然而,通过在 L_{21} 结构基体中引入少量的 γ 相,可以显著提高合金的延展性,例如,含有约4%的 γ 相的多晶 $\text{Ni}_{53}\text{Ga}_{26.5}\text{Fe}_{20.5}$ 合金,通过1373K热轧随后冷轧后,可制得厚度为200 μm 的片材,在90K时将其弯曲,得到2%的表面应变,加热逆相变后的形状恢复可达到约90%^[16]。Omoria等^[22]系统研究了热处理对Ni-Fe-Ga合金相结构的影响,指出 $\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{20}\text{Ga}_{27}$ 合金在1473K退火时得到的是单相马氏体组织,而在1273K及1373K退火时得到具有马氏体和 γ 相的双相结构。对于单相马氏体组织的合金,当退火温度高于873K时,其马氏体相变温度随退火温度的降低而升高,而当退火温度低于873K时,马氏体相变温度随退火温度的降低而降低;另一方面,居里温度随退火温度的降低而升高,直到退火温度为673K时达到饱和,如图4所示。Font等^[23]对Ni-Fe-Ga合金在520~670K进行不同时间的时效进行研究,发现短时间时效对马氏体转变温度有微小的提高,其热稳定性也优于其它形状记忆合金。Santamarta等^[24]对 $\text{Ni}_{53.5+x}\text{Fe}_{19.5-x}\text{Ga}_{27.0}$ ($x=0, 0.5$ 和 1.5)在470至1070K之间淬火与空冷进行了比较研究,淬火对马氏体转变温度的提高更为明显,认为是母相的有序化程度对马氏体转变有影响的。

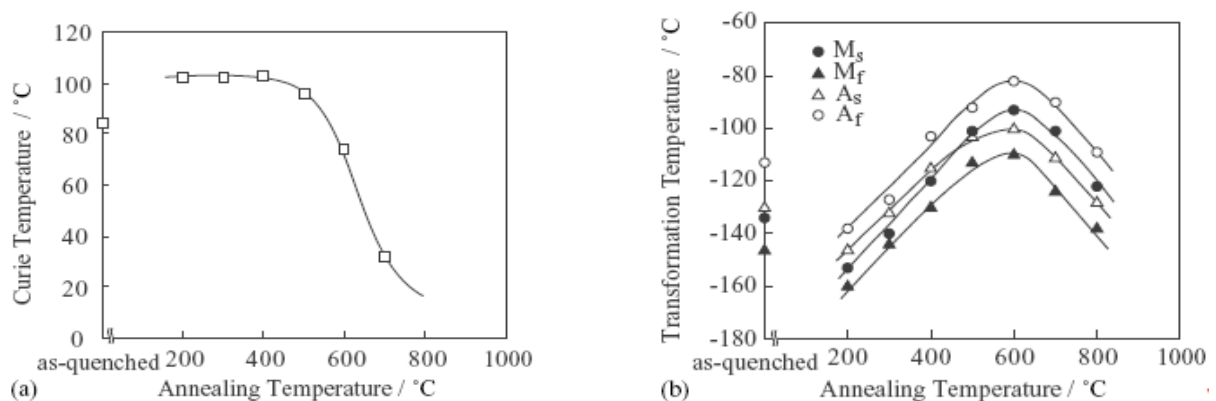


图4 居里温度(a)和相变温度(b)与退火温度的关系

Fig.4 Relation of Curie temperature (a)、phase transformation temperature (b) and annealing temperature

6. 结束语

虽然高强高韧型 Ni-Fe-Ga 合金目前的磁致应变较小,但是它具有更高的居里温度和良好的塑性,可在保持大磁感生应变的同时,兼具良好的机械加工性能,弥补了 Ni-Mn-Ga 合金高脆性的不足,有望成为新型的磁驱动材料。

参考文献

- [1] 马如璋, 蒋民华, 徐祖雄. 功能材料科学概论[M]. 北京:冶金工业出版社,1999.
- [2] Sozinov A, Likhachev A A, Ullakko K. Crystal structures and magnetic anisotropy properties of Ni-Mn-Ga martensitic phases with giant magnetic-field-induced strain[J]. IEEE Trans.Magn, 2002, 38(9): 2814-2820.
- [3] Ezera Y, Sozinov A, Kimmel G, et al. Magnetic shape memory (MSM) effect in textured polycrystalline Ni-Mn-Ga[A]. Manfred Wuttig. Smart Materials Technologies[C]. Washington USA: SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1999, 3675:244-248.
- [4] 刘岩,江伯鸿,周伟敏.一种新型功能晶体 Ni_2MnGa [J]. 无机材料学报,2000,15(6):961-967.
- [5] 宫峰飞.铁磁NiMnGa形状记忆合金研究的新进展[J].材料导报,2001,17(8):1-4.

- [6] 郭世海,张羊换,王新林.磁性形状记忆合金的研究及发展[J].稀有金属,2005,29(3):431-439.
- [7] Liu Z H. Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic Heusler alloy Ni_2FeGa [J]. Applied Physics Letters,2003, 82 (3): 424 - 426.
- [8] Li J Q, Liu Z H, Yu H C, et al. Martensitic transition and structural modulations in the Heusler alloy Ni_2FeGa [J].Solid State Communication,2003, 126:323-327.
- [9] 余慧茹,李则河,王海波,等. $\text{Ni}_{56}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{27-x}\text{Co}_x$ 合金的组织结构与马氏体相变[J].功能材料,2006,37(12):1876-1878.
- [10] Santamarta R, Font J, Muntasell J et al. Effect of ageing on the martensitic transformation of Ni-Fe-Ga alloys[J]. Scripta Materialia, 2006, 54:1105-1109.
- [11] Sutou Y, Kamiya N, Omori T et al. Stress-strain Characteristics in Ni-Ga-Fe Ferromagnetic Shape Memory Alloys[J]. Applied Physics Letter,2004, 84:1275-1277
- [12] 郑红星,刘剑,夏明许,等.Ni-Fe-Ga磁致形状记忆合金中间马氏体相变[J].物理学报, 2005, 54(4): 1719-1721.
- [13] Gutiérrez J, Lázpita P, Barandiarán J M, et al. Mössbauer study of the martensitic transformation in a Ni-Fe-Ga shape memory alloy[J]. Hyperfine Interact, 2006, 168:1207-1210
- [14] Oikawa K, Ota T, Ohmori T, et al. Magnetic and martensitic phase transformation in ferromagnetic Ni-Ga-Fe shape memory alloy[J]. Appl Phys Lett, 2002,81(27): 5201-5203.
- [15] Li Y, Jiang C B, Liang T, et al. Martensitic transformation and Magnetization of Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys[J]. Scripta Mater, 2003, 48:1255-1258.
- [16] Oikawa K, Omori T, Sutou Y, et al. Phase Equilibria and Phase Transition of the Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy System[J]. Metall Mater Trans A, 2007, 38A: 767-776.
- [17] Ducher R, Kainuma R, and Ishida K, Phase Equilibria in the Ni-Fe-Ga System[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 463: 213-219.
- [18] Raghavan V. Fe-Ga-Ni (Iron-Gallium-Nickel) [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Section II: Phase Diagram Evaluations,2008,29: 430-431.
- [19] Morito H, Fujita A, Fukamichi K, et al. Magnetic-field-induced strain of Fe-Ni-Ga in single-variant state[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83 (24) : 4993 - 4995.
- [20] Morito H, Oikawa K, Fujita A, et al. Enhancement of magnetic-field-induced strain in Ni-Fe-Ga-Co Heusler alloy [J]. Scripta Materialia, 2005, 53 (11): 1237 - 1240.
- [21] Zheng H X, Xia M X, Liu J, et al. Martensitic Transformation of Highly Undercooled Ni-Fe-Ga Magnetic Shape Memory Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005 388:172-176.
- [22] Omori T, Kamiya N, Sutou Y, et al. Phase transformations in Ni-Ga-Fe ferromagnetic shape memory alloys [J]. Materials Science and Engineering A,2004, 378(1-2): 403-408.
- [23] Font J, Muntasell J, Santamarta R, et al. Effect of ageing in Ni-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys[J].Material Science and Engineering A,2006, 438-440: 919-912.
- [24] Santamarta R, Cesari E,Font J,et al. Effect of atomic order on the martensitic transformation of Ni-Fe-Ga alloys[J]. Scripta Materialia, 2006, 54:1985-1989.

Recent Development in Ni-Fe-Ga Magnetic Shape Memory Alloys

SUN Rui-tao, HAN Ming, ZHANG Wen, YU Zhong-hui, WNAG Li-dong, PANG Nian-bin

School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo (255049)

Abstract

As a new class of shape memory materials, Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloys (MSMAs) exhibit not only large recoverable strain and stress but also fast frequency response and high precision of control ability. They will be expected to be applied as a new smart actuator or sensor material following the piezoelectric ceramics and the magnetostrictive materials in the future. The recent developments in research on the structure, phase transformation, magnetic shape memory effect, preparation and heat treatment of Ni-Fe-Ga system on which most of the work to date has concentrated, are systematically summarized and the problems exist in the research are also discussed.

Keywords: Ni-Fe-Ga; magnetic shape memory alloy; martensitic transformation

作者简介:孙瑞涛,男,硕士研究生,研究方向:功能材料。