

Ni-Fe-Ga-Co 磁性记忆合金微观组织与力学行为

高智勇¹, 隋解和¹, 李 民², 余慧茹¹, 蔡 伟¹

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 驻沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司军代表室, 辽宁 沈阳 110043)

摘 要: 系统研究 Ni-Fe-Ga-Co 磁性形状记忆合金的显微组织结构以及力学行为, 阐明掺 Co 对 NiFeGa 合金中 γ 相析出的影响规律, 探明 γ 相增韧的微观机制。结果表明, 铸态 Ni-Fe-Ga-Co 合金室温组织由马氏体和 γ 相两相组成, γ 相数量随 Co 含量增加而增多。Fe 和 Co 原子在马氏体相中存在最大饱和浓度, 当二者含量之和超过 16 at% 时, 剩余的 Fe 和 Co 原子以 γ 相形式析出。 γ 相为富 Fe 和 Co 而贫 Ga 相, 且 Fe 和 Co 原子的最大饱和浓度约为 23 at%。合金的屈服强度和断裂强度随 Co 含量增多呈增大趋势。断口观察发现, 基体相为解理断裂, 小尺寸的 γ 相被裂纹绕过或被整体拔出, 大尺寸的 γ 相被拉长、撕裂或整体拔出, 说明 γ 相有利于改善合金韧性, 但增韧效果受到 γ 相尺寸的影响。

关键词: Ni-Fe-Ga-Co 合金; 磁性形状记忆合金; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG 139⁺.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0323-04

铁磁形状记忆合金由于兼具大磁感生应变和高响应频率已成为智能材料研究领域的热点之一。自从 1996 年 K.Ullakko 等人^[1]在化学计量比 Ni₂MnGa 单晶中获得 0.2% 的可恢复应变, 以 Ni-Mn-Ga 为代表的磁性形状记忆合金因其可在磁场作用下发生可逆应变, 实现大可逆应变与快响应频率的完美结合而引起材料研究学界的广泛兴趣^[2,3]。然而 Ni-Mn-Ga 体材料脆性大的缺点, 极大限制了这种材料的应用, 与 Ni-Mn-Ga 合金相比, Ni-Fe-Ga 合金可以通过调节合金的成分以及热处理工艺, 在合金中引入第二相(γ 相), 使得材料的韧性得到显著改善, 获得良好的加工性能^[4,5]。Ni-Fe-Ga 合金具有大的磁晶各向异性性能和低的孪晶界面移动能^[6,7], 有望实现大磁感生应变。但是, 目前 γ 相的析出的影响因素以及 γ 相增强 NiFeGa 合金韧性的微观机制尚不清楚。

本实验以铁磁性 Co 元素取代 Ni-Fe-Ga 合金中的 Ni 或 Fe, 并利用光学显微分析和能谱分析考察 Co 含量对 Ni-Fe-Ga-Co 合金显微组织和相组成的影响规律, 并采用室温拉伸试验研究 Ni-Fe-Ga-Co 合金的力学行为及其断裂特性, 以揭示 γ 相增韧的微观机制, 为具有良好加工性和磁感生应变特性的磁性形状记忆合金的开发提供理论参考。

1 材料与方法

试验用 Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x($x=0, 2, 4, 6$)多晶试样以纯度为 99.95% 的电解镍、99.95% 的铁、99.91% 的镓和 99.97% 的电解钴为原料, 采用高真空电弧熔炼炉熔炼。为了保证铸锭化学成分的均匀性, 每个试样翻转熔炼 4 次。熔炼结束后, 待其冷却后取出。经 DSC 差热分析, 合金的马氏体相变温度如表 1 所示。

表 1 Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x 合金的马氏体相变温度(°C)

Table 1 Martensitic transformation temperatures of

Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x alloys

Alloys	<i>M_s</i>	<i>M_f</i>	<i>A_s</i>	<i>A_f</i>
Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₇	94.5	91.3	98.3	101.9
Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₅ Co ₂	119.3	112.9	122.8	131.0
Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₃ Co ₄	133.8	122.0	134.4	148.5
Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₁ Co ₆	177.0	143.0	139.6	171.0

用于显微组织观察的试样采用线切割方法从铸锭上切尺寸约为 6 mm×10 mm×2 mm 的小片, 用丙酮清洗后封入真空度为 10⁻³Pa 的石英管中, 在 850 °C 保温 12 h, 淬入冰水中。金相组织观察在 Neophoto-I 型金相显微镜上进行。薄片试样经过粗磨、细磨、抛光, 最后进行化学腐蚀。腐蚀剂为 FeCl₃·6H₂O(10 g)+HCl(25 mL), 再加蒸馏水至 100 mL。在室温下操作, 腐蚀时间约为 5 s。采用 S-4700 型场发射扫描电子显微镜所配的能谱(EDS)测量合金组成相的化学成

收稿日期: 2008-01-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(50131010)

作者简介: 高智勇, 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 哈尔滨工业大学材料物理与化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86418745, E-mail: sma@hit.edu.cn

分。

用于拉伸试验的的试样，采用线切割方法从铸锭下切下尺寸为 3 mm×1 mm×35 mm 的条状试样，用丙酮清洗后封入真空度为 10⁻³Pa 的石英管中，在 850 °C 保温 12 h，淬入冰水中。拉伸试验在 MTS-810 电子万能拉伸试验机上进行，夹头移动速度 0.5 mm/min。拉伸断口分析在 HITACHI S-3000 N 型扫描电镜上进行。

2 结果与分析

2.1 Ni-Fe-Ga-Co 合金的显微组织

Ni-Fe-Ga 合金中，除了生成 L2₁ 相外，还极易形成 γ 相，因此 Ni-Fe-Ga 合金常表现出两相共存的特

性。γ 相的生成与合金成分、合成工艺以及后续热处理有关。由于 γ 相相对 Ni-Fe-Ga 合金的马氏体相变、力学性能以及形状记忆效应都会产生显著的影响，因此两相共存是 Ni-Fe-Ga 合金开发成磁性形状记忆合金中不可忽视的重要环节。

图 1 是 Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x(x=0, 2, 4, 6)合金室温下的光学显微组织。由图可见，Ni₅₆Fe₁₇Ga₂₇ 合金室温显微组织由马氏体和 γ 相两相组成，γ 相细小弥散地分布在晶界处，如图 1a 所示。掺入 Co 元素后，γ 相随机分布在马氏体板条中，随着 Co 含量增加，γ 相的平均尺寸增大，体积百分含量显著上升，如图 1b~图 1d 所示。

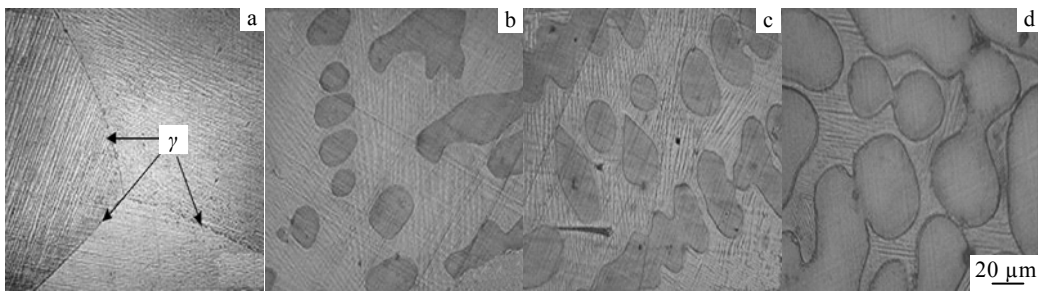


图 1 Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x 合金的光学显微组织

Fig.1 Optical micrographs of Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x alloys: (a) Ni₅₆Fe₁₇Ga₂₇; (b) Ni₅₆Fe₁₇Ga₂₅Co₂; (c) Ni₅₆Fe₁₇Ga₂₃Co₄; and (d) Ni₅₆Fe₁₇Ga₂₁Co₆

表 2 为利用 Image-Pro Plus 软件计算的 Ni₅₆Fe₁₇-Ga_{27-x}Co_x 合金中第二相的体积百分含量。从中可以看到，Ni₅₆Fe₁₇Ga₂₇ 合金中 γ 相的体积百分含量只有 1%，而当 Co 含量增加到 6 at%时，合金中 γ 相的体积百分含量增加到 71.98%，成为体系的主导相。

表 3 为 Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x(x=0, 2, 4, 6)合金基体相和 γ 相的相组成。从表中数据可知，γ 相中 Ni 含量与基体相基本相同，Fe、Co 含量远高于基体相，而 Ga 含量远低于基体相，表明试验合金中 γ 相是富 Fe 和 Co 而贫 Ga 相。值得注意的是，基体相中 Fe 含量随着 Co 含量的增加而下降，但是基体相中 Fe+Co 含量之和随合金成分变化很小(16.5at%~16.3 at%)，在 γ 相中也具有相类似的规律(23.3at%~24.0at%)。这表明，在 Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x 合金中，当 Fe 和 Co 原子的含量之和达到 16at% 时，Fe 和 Co 原子在马氏体相中达到最大饱和浓度，当 Fe 和 Co 原子含量之和超过 16 at% 时，继续增加的 Fe、Co 原子不再进入马氏体相，而是形成新的 γ 相。同时，Fe 和 Co 原子在 γ 相中也具有最大饱和浓度(23 at%)，Fe、Co 含量的继续增加只是造成 γ 相数量和尺寸的增加。由上述分析可见，Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x 合金中，当 x=0 时，合金中 Fe 含量

约为 17 at%(> 16 at%)，因此 Ni₅₆Fe₁₇Ga₂₇ 合金中有少量 γ 相析出；随着 x 逐渐增加，Fe 和 Co 含量之和不断增大，合金中 γ 相的数量逐渐增加、尺寸逐渐增大。

表 2 Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x 合金 γ 相体积分数及晶粒尺寸

Table 2 The volume fraction and crystalline dimension of γ phase for Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x 合金 alloys

Alloys	Volume fraction of γ phase/%	Crystalline dimension of γ phase/μm
	Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₇	1.02
Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₅ Co ₂	19.11	25.34
Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₃ Co ₄	43.44	61.26
Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₁ Co ₆	71.98	98.75

表 3 Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x 合金的相成分

Table 3 Phase composition of Ni₅₆Fe₁₇Ga_{27-x}Co_x alloys

Alloys	Matrix phase/at%				γ phase/at%			
	Ni	Fe	Ga	Co	Ni	Fe	Ga	Co
Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₇	56.6	16.5	26.9	-	57.5	23.3	19.2	-
Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₅ Co ₂	57.0	14.4	26.5	2.1	57.8	20.8	18.4	3.0
Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₃ Co ₄	57.4	13.1	26.3	3.2	58.0	19.4	18.0	4.6
Ni ₅₆ Fe ₁₇ Ga ₂₁ Co ₆	57.5	12.0	26.1	4.4	58.1	18.0	18.3	5.6

2.2 Ni-Fe-Ga-Co 合金的力学行为

图 2 是 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27-x}Co_x(x=0, 2, 4, 6)$ 多晶试样室温拉伸的应力-应变曲线。从图中可以看出, 各种成分的试验合金拉伸曲线上没有明显的屈服点, 曲线由弹性阶段直接进入塑性变形阶段, 直到断裂。

表 4 示出 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27-x}Co_x$ 合金的主要力学性能数据。从表中可以看到: 随着 Co 含量增加, 合金的断裂强度和屈服强度都呈上升趋势; 同时, 与 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27}$ 合金相比, 掺入 Co 元素后, 合金的延伸率有明显提高, 但随 Co 含量进一步增加, 延伸率基本没有变化。

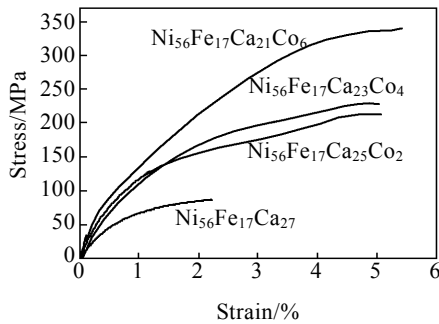


图 2 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27-x}Co_x$ 合金室温拉伸应力-应变曲线

Fig.2 Tensile stress-strain curves of $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27-x}Co_x$ alloys at room temperature

表 4 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27-x}Co_x$ 合金力学性能

Table 4 The mechanical properties of $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27-x}Co_x$ alloys

Alloys	$\sigma_{0.2}/MPa$	σ_b/MPa	$\delta/\%$
$Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27}$	89.3	97.5	2.2
$Ni_{56}Fe_{17}Ga_{25}Co_2$	130.8	225.3	5.1
$Ni_{56}Fe_{17}Ga_{23}Co_4$	155.9	228.6	5.1
$Ni_{56}Fe_{17}Ga_{21}Co_6$	230.2	339.8	5.4

图 3 是 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27}$ 合金在室温下拉伸的断口形貌。从图中可以看到, 裂纹在基体相中是沿着解理面平直扩展的, 当裂纹遇到析出相(γ 相)时, 要么绕过析出相, 要么将析出相整体拔出, 表明析出相发生了微小的塑性变形。可见, 韧性 γ 相有利于改善试验合金的变形能力, 但是 γ 相尺寸对于其增韧效果好坏具有显著影响, 当 γ 相尺寸较小时, 尽管合金中也具有相当数量的 γ 相, 但这些 γ 相对于改善合金韧性的作用不大。

图 4 是 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{25}Co_2$ 合金在室温下拉伸的断口形貌。从图中可以看到, 基体相中裂纹呈典型的河流花样, 表明基体相发生穿晶断裂。当裂纹遇到尺寸较大的 γ 相时, 可以清晰地看到 γ 相上产生的撕裂痕迹, 表明解理断裂受到 γ 相的阻碍, $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27}$ 发生明显的塑性变形而发生断裂。比较 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27}$ 和

$Ni_{56}Fe_{17}Ga_{25}Co_2$ 合金的显微组织可知, 与 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27}$ 合金中细小针状和颗粒状 γ 相不同, $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{25}Co_2$ 合金中 γ 相呈枝晶状, 且尺寸显著增大, 其阻碍裂纹扩展和塑性变形的能力都明显增强, 所以, $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{25}Co_2$ 合金较 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27}$ 合金在屈服强度、断裂强度和延伸率方面都有显著的提高。

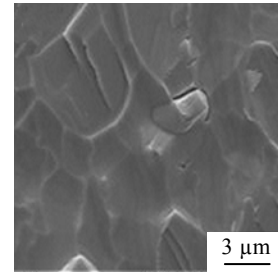


图 3 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27}$ 合金的断口形貌

Fig.3 SEM fractograph of $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{27}$ alloy

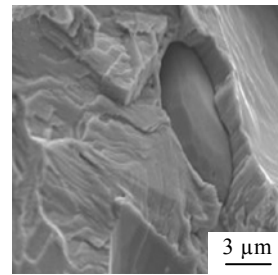


图 4 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{25}Co_2$ 合金的断口形貌

Fig.4 SEM fractograph of $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{25}Co_2$ alloy

图 5 和 6 示出了 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{23}Co_4$ 合金和 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{21}Co_6$ 合金在室温下拉伸的断口形貌。观察断口形貌, 发现断裂的主要特征是: 基体相的穿晶断裂, 析出相被拉长、撕裂或整体拔出, 与 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{25}Co_2$ 合金的断口特征没有显著差别。此外, 由显微组织分析可知, 试验合金中 γ 相数量随 Co 增加而增多, 韧性 γ 相数量上的增加必然导致裂纹扩展的阻力增大, 从而使得合金的断裂强度升高。

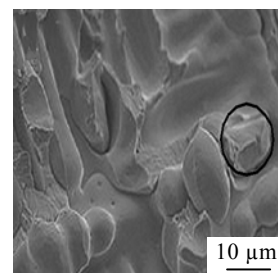


图 5 $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{23}Co_4$ 合金的断口形貌

Fig.5 SEM fractograph of $Ni_{56}Fe_{17}Ga_{23}Co_4$ alloy

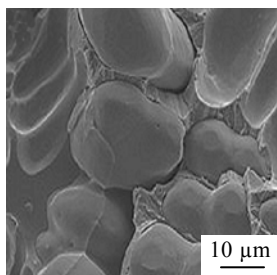


图 6 $\text{Ni}_{56}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{21}\text{Co}_6$ 多晶合金的断口形貌
Fig.6 SEM fractograph of $\text{Ni}_{56}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{21}\text{Co}_6$ alloy

3 结 论

1) 室温下, Ni-Fe-Ga-Co 合金显微组织由马氏体和 γ 相两相组成, γ 相数量随 Co 含量增加而增多。Fe 和 Co 原子在马氏体相中存在最大饱和浓度, 当二者含量之和超过 16at% 时, 剩余的 Fe 和 Co 原子以 γ 相形式析出。 γ 相为富 Fe 和 Co 而贫 Ga 相, 且 Fe 和 Co 原子的最大饱和浓度约为 23at%。

2) 随着 Co 含量的增大, 合金的屈服强度和断裂强度呈升高趋势; Co 含量为 2 at% 时, 合金的延伸率从 2.2% 提高到 5.1%, 随 Co 含量继续增大, 合金的延

伸率基本保持不变。

3) $\text{Ni}_{56}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{27-x}\text{Co}_x$ 合金的断口特征为: 基体相解理断裂, 而 γ 相或被裂纹绕过或被整体拔出; $\text{Ni}_{56}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{27-x}\text{Co}_x$ ($x=2, 4, 6$) 合金的断口特征为: 基体相解理断裂, γ 相被拉长、撕裂或整体拔出。这说明 γ 相有利于合金韧性, 但增韧效果受到 γ 相尺寸的影响。

参考文献 References

- [1] Ullakko K, Huang J K, Kokorin V V *et al. Appl Phys Lett*[J], 1996, 69(13): 1966
- [2] Ullakko K, Huang J K, Kokorin V V *et al. Scr Mater*[J], 1997, 36(10): 1133
- [3] Sozinov A, Likhachev A A *et al. Appl Phys Lett*[J], 2002, 80: 1746
- [4] Li Y, Jiang C B, Liang T *et al. Scripta Materialia*[J], 2003, 48: 1255
- [5] Murakami Y *et al. Appl Phys Lett*[J], 2003, 82(21): 3695
- [6] Sutou Y, Kamiya N, Omori T *et al. Appl Phys Lett*[J], 2004, 84: 1275
- [7] Morito H, Oikawa K, Fujita A. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53: 1237

Microstructure and Mechanical Properties of Ni-Fe-Ga-Co Ferromagnetic Shape Memory Alloys

Gao Zhiyong¹, Sui Jiehe¹, Li Min², Yu Huiru¹, Cai Wei¹

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Military Representative Office of Liming Aero-Engine Cooperation, Shenyang 110043, China)

Abstract: The microstructure and mechanical properties of $\text{Ni}_{56}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{27-x}\text{Co}_x$ ($x=0, 2, 4, 6$) magnetic shape memory alloys have been studied, and the influence of Co addition on γ phase and the mechanism for increasing toughness by γ phase were revealed. The results show that the microstructure of as-melted alloys is composed of martensite phase and γ phase at room temperature. With increasing Co content, the volume of γ phase increases. For the martensite phase, the saturation solubility of Fe and Co atoms is fixed. If the total content of Fe and Co atoms exceeds 16 at %, the residual atoms will exist in the form of γ phase, which is rich in Fe and Co atoms. Besides, the saturation solubility of Fe and Co atoms in γ phase is around 23 at %. The tensile tests show that the yielding strength and fracture strength increase with increasing Co content. The fracture mechanism of martensite phase is transcrystalline fracture, and the γ phase is gliding fracture, it proves that the γ phase improves the toughness of experimental alloys.

Key words: Ni-Fe-Ga-Co alloy; magnetic shape memory alloy; microstructure; mechanical properties

Biography: Gao Zhiyong, Ph. D., Associate Professor, Materials Physics and Chemistry Department, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418745, E-mail: sma@hit.edu.cn