

大磁致伸缩铁镓合金的模量软化与马氏体相变

乔睿华, 刘孝莲, 苟峻铭, 马天宇

(西安交通大学 前沿科学技术研究院, 陕西 西安 710054)

摘要: Fe-Ga 合金因其低场大磁致伸缩性能和良好的力学性能, 在传感器、换能器和精密加工等高新技术领域具有重要应用前景, 自 2000 年以来成为磁致伸缩材料研究的热点。尽管目前人们对非磁性 Ga 元素固溶于 α -Fe 显著提升磁致伸缩性能的微结构根源没有形成统一认识, 但大量的研究表明 Fe-Ga 合金的大磁致伸缩与模量软化行为密切相关。鉴于模量软化是马氏体相变的重要特征, 有学者推测 Fe-Ga 合金可能也蕴含马氏体相变现象。主要概述了 $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x=21\sim 27$, 原子百分数) 合金的模量软化现象、马氏体相变行为、马氏体相变与磁致伸缩性能的关联性研究进展, 以加深对 Fe-Ga 合金大磁致伸缩微结构根源的理解。

关键词: 磁致伸缩材料; Fe-Ga 合金; 模量软化; 马氏体相变

中图分类号: TM271 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2020)09-0661-09

Modulus Softening and Martensitic Transformation in Large Magnetostrictive Fe-Ga Alloys

QIAO Ruihua, LIU Xiaolian, GOU Junming, MA Tianyu

(Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710054, China)

Abstract: Fe-Ga alloys have important application prospects in high-tech fields, such as sensors, transducers and actuators due to their large magnetostriction under low saturation magnetic field and good mechanical properties. Although the microstructure mechanisms are still controversial for the extraordinary magnetostriction enhancement induced by nonmagnetic Ga solution into body-centered-cubic Fe, considerable experiments have indicated that the large magnetostriction of Fe-Ga alloys is closely related to the modulus softening behavior. Considering that modulus softening is a common feature of martensitic transformation in ferroelastics, researchers then suggested that Fe-Ga alloys may also have martensitic transformation phenomena. In order to deepen the understanding of large magnetostriction in Fe-Ga alloys, here we present a brief review on the modulus softening, martensitic transformation behavior as well as the correlation between martensitic transformation and magnetostriction of Fe-Ga alloys with Ga content between 21at.% and 27at.%.

Key words: magnetostrictive materials; Fe-Ga alloys; modulus softening; martensitic transformation

1 前言

磁致伸缩材料是能感知磁场并产生驱动效应的重要智能材料, 在航空航天、深海探测、精密机械和石油开发等诸多高新技术领域应用前景广阔^[1]。以 Tb-Dy-Fe 合金 (Terfenol-D) 为代表的金属间化合物型稀土磁致伸缩材料^[2], 在大功率水声换能器、高精度微位移控制、高速开关阀和飞行器姿态精确控制等智能系统中获得了广泛应用。近年来, 高新技术领域的快速发展, 对磁致伸缩材

料提出了更高的要求, 不仅要求其在低磁场下产生大的磁应变, 而且要求其在强振动、强冲击、大负荷等恶劣环境中, 具有良好的结构承载特性。稀土磁致伸缩材料的高驱动磁场和本征脆性难以满足上述需求, 由此引发了对具有低场大磁致伸缩特性和高韧性的磁致伸缩材料的研究热潮。其中, 固溶体型 Fe-Ga 合金不仅能在低磁场中产生大的应变, 而且具有塑韧性强、居里温度高和耐腐蚀性好等优点^[3-6], 成为 2000 年以来磁致伸缩材料领域的研究热点。美国、欧洲、日本及中国等国家及地区都投入了大量的人力和物力, 加强基础研究和技术开发, 并取得了重要进展^[7-26]。

尽管 Fe-Ga 合金已被研究了 20 年, 然而目前人们对“非磁性 Ga 固溶于 α -Fe 将磁致伸缩性能提高 10 倍以上”的微结构根源仍没有形成统一认识。目前的研究工作主要从 3 个方面来理解 Fe-Ga 合金的大磁致伸缩效应: 一

收稿日期: 2019-12-20 修回日期: 2020-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51622104, 51871174)

第一作者: 乔睿华, 女, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 马天宇, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: matianyu@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201912011

是从电子结构方面,第一性原理计算表明 Ga 原子会增强体心立方 A2 相的自旋-轨道耦合作用,因而固溶 Ga 会提高磁致伸缩性能^[27-30];二是从微结构方面,大量的实验研究表明 Fe-Ga 合金为非均质材料,在 A2 相基体上弥散分布着四方结构纳米相(Modified-D0₃),沿<001>方向形成 Ga-Ga 短程有序增强局域磁晶各向异性,并诱发 A2 基体相四方畸变,从而产生大磁致伸缩效应^[9, 10, 12, 22];三是从宏观性质方面,研究表明具有磁致伸缩峰值的 Fe-Ga 合金会出现剪切弹性系数 $c' = [(c_{11} - c_{12})/2]$ 最小值, c' 的减小会使得材料应变输出能力提高,因此也有研究者提出其大磁致伸缩效应与模量软化密切相关^[31-35]。

随 Ga 的固溶度和占位不同,Fe-Ga 合金中可形成无序体心立方 A2 相、有序体心立方 B2 相与 D0₃ 相、有序面心立方 L1₂ 相或密排六方 D0₁₉ 相等多种结构。Fe-Ga 合

金平衡态和亚稳态的相组成差异显著(图 1),因此其磁致伸缩性能对成分和热历史都十分敏感:磁致伸缩性能随 Ga 含量非线性变化,不同热处理状态的相差最多可达 30%。早期的研究表明,亚稳态 Fe-Ga 合金分别在 Ga 含量(原子百分数,下同)为 19% 和 27% 附近出现两个磁致伸缩峰值^[35](图 2)。第一个峰值出现在 Ga 含量约 19% 处,从第一种和第二种角度均可给予很好的解释。第二个峰值出现在 Ga 含量约 27% 处。然而,基于电子结构的研究表明 D0₃ 的磁致伸缩系数低于 A2 相^[15],难以解释磁致伸缩性能随 Ga 含量的非线性变化。最近,也有学者开始研究这两个峰值对应成分之间的合金中的四方结构纳米相^[19],但目前还没有完整地关联四方相体积分数与磁致伸缩性能。因此,Fe-Ga 合金产生第二个磁致伸缩峰值的微结构根源仍是一个开放的研究课题。

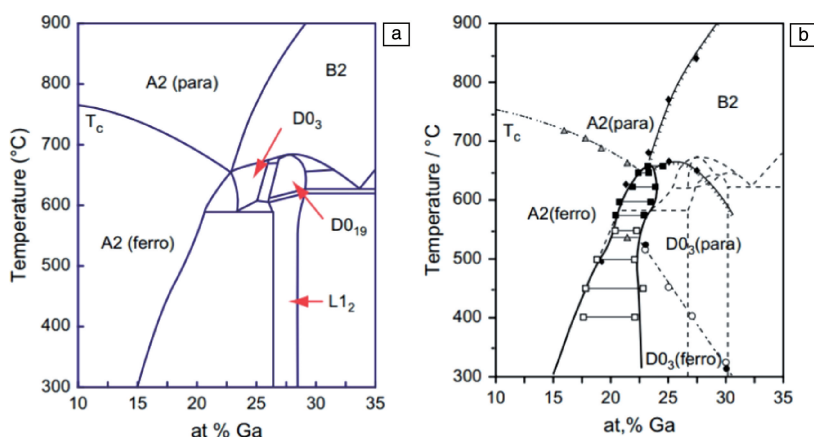


图 1 Fe-Ga 合金平衡(a)和亚稳(b)相图^[8]

Fig. 1 Equilibrium (a) and metastable (b) Fe-Ga phase diagrams^[8]

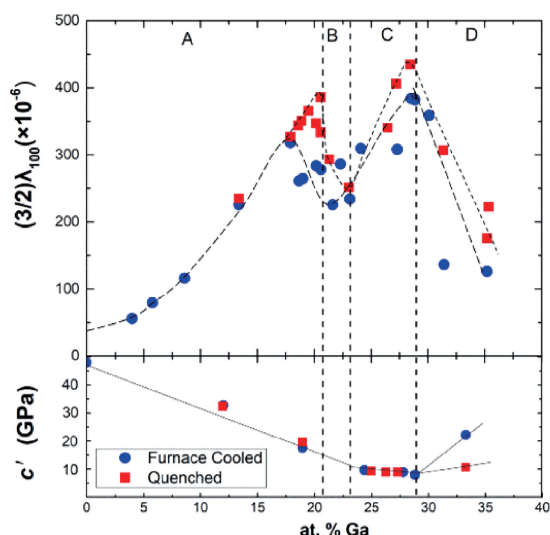


图 2 Fe-Ga 合金单晶的磁致伸缩系数和弹性系数与 Ga 含量的关系^[32, 35]

Fig. 2 Tetragonal magnetostriction constant and elastic constant vs. Ga content in Fe-Ga single crystals^[32, 35]

早在 2002 年, Wuttig 等^[18]发现 Fe-Ga 合金随成分变化出现的弹性系数降低与马氏体相变所伴随的模量软化现象相类似,因此推测亚稳态的 Fe-Ga 合金中可能已蕴含纳米尺度的马氏体胚核,并认为磁场可能诱发局域马氏体相变,从而产生大磁致伸缩效应。随后,研究者在 Fe-Ga 合金第二个磁致伸缩峰值对应成分附近的合金中陆续发现四方或单斜马氏体相及由应力诱发马氏体相变产生的伪弹性行为。为加深对 Fe-Ga 合金大磁致伸缩机制的理解,本文将从其模量软化现象和马氏体相变行为及二者与磁致伸缩性能的关联性等方面进行概述。

2 Fe-Ga 合金的磁致伸缩与模量软化

2000 年, Clark 等率先报道了 Fe-Ga 合金的大磁致伸缩效应^[4],由此引发了国际上对这种固溶体型磁致伸缩材料的研究热潮。通过制备单晶材料,其饱和磁致伸缩系数可由 75ppm 提高到 400ppm 以上。结合 X 射线衍射和透射电镜表征,他们把 Fe-Ga 合金的磁致伸缩系数

$3/2\lambda_{100}$ 随成分变化曲线分为4个区域(图2)^[35]: A区域(Ga含量<约19%)合金相组成为A2结构, $3/2\lambda_{100}$ 随Ga含量增大而逐渐增大; B区域($19% < \text{Ga}$ 含量 $< 22.5\%$)合金相组成为包含A2和 DO_3 的多相结构, $3/2\lambda_{100}$ 随Ga含量增大而降低, Ga含量为22.5%的合金 $3/2\lambda_{100}$ 降低到峰值的一半; C区域($22.5% < \text{Ga}$ 含量 $< 27\%$)被称为模量软化区, 合金相组成以 DO_3 相为主, $3/2\lambda_{100}$ 随Ga含量进一步增大到第二个峰值; D区域(Ga含量大于约27.5%)的合金中, B2相析出, $3/2\lambda_{100}$ 随Ga含量提高而进一步降低。Clark等也系统研究了Fe-Ga单晶的剪切弹性系数 $c' = [(c_{11} - c_{12})/2]$ 随Ga含量的变化, 如图2的下半部所示^[7, 32]。可以看到, C区域合金的 c' 远低于其他3个区域合金, 在Ga含量为约26%时达到最小值(8 GPa)。根据 $3/2\lambda_{100} = -b_1/2c'$ (其中 b_1 为磁弹耦合系数)的关系, 第二个磁致伸缩峰值可归因于合金的模量软化。

随后, Wuttig与Zarestky等也分别通过声速和非弹性中子散射测量^[18, 33, 34], 证实了Fe-Ga合金随Ga含量增大到26%附近 c' 出现最小值的现象。图3为Zarestky等测量得到的 $T_2[\xi\xi 0]$ 声子色散谱, 随Ga含量增大, 曲线斜率逐渐降低, 表明其弹性系数 c' 逐渐变小。根据 c' 随Ga含量的变化关系, 当外推Ga原子百分数至28%时, c' 近乎为0。值得关注的是, 模量软化是铁弹体系发生马氏体相变的特征现象, 当冷却温度接近马氏体相变开始温度时, 奥氏体相因模量软化而产生无扩散的原子重排^[37]。因此, 在第二个磁致伸缩峰值对应成分附近的Fe-Ga合金具有马氏体相变的趋势, 或者已处于即将发生马氏体相变的边缘。据此, Khachaturyan等推测Fe-Ga合金是非均匀固溶体, 在固溶处理态可能已含有由马氏体胚芽构成的纳米团簇, 其示意图如图4所示^[17]。这种纳米尺度的马氏体胚芽与预马氏体相变^[38]和应变玻璃转变^[39]所产生的应变短程有序非常类似。因此, 也有研究

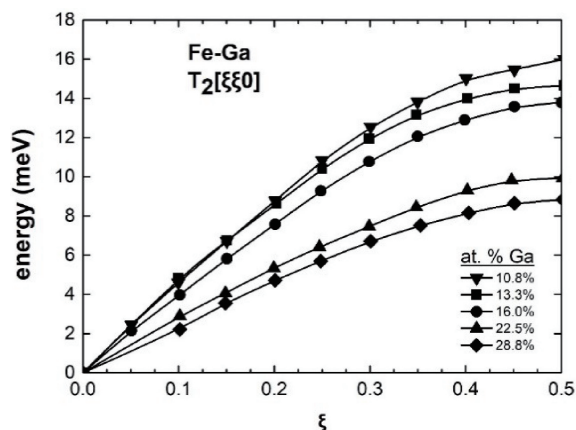


图3 Fe-Ga合金的 $T_2[\xi\xi 0]$ 声子散射曲线^[33]

Fig. 3 Phonon dispersion curves of Fe-Ga alloys^[33]

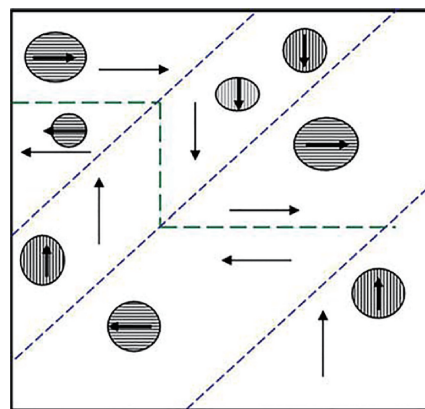


图4 包含纳米低对称性相的Fe-Ga合金微观结构示意图^[17]

Fig. 4 Schematic of magnetic domain structure and microstructure of dispersive low-symmetry nanoparticles embedded within cubic matrix (The nanoparticles are shown by hatching; arrows within nanoparticles indicate the direction of magnetic moments; arrows outside the nanoparticles indicate the direction of magnetization of the magnetic domains in the bcc parent phase; and the blue and green lines designate possible 90°C and 180°C domain walls of the bcc matrix)^[17]

者认为Fe-Ga合金的大磁致伸缩是纳米马氏体在磁场作用下的变体再取向所致^[40]。

另外, 利用Fe-Ga合金的低弹性系数, 通过热处理或微量固溶稀土元素(RE)可使基体软化甚至诱导基体产生四方畸变, 也可进一步提高第一个峰值成分附近的合金的磁致伸缩性能。稀土元素在改善Fe-Ga合金冶金行为方面具有积极作用^[41], 并且更多的报道表明, 微量固溶RE原子会诱发Modified- DO_3 纳米四方相(L_6 结构), 并显著提高磁致伸缩性能^[11, 12, 42-48]。例如, 微量固溶Tb的甩带样品磁致伸缩性能比Fe-Ga合金高5倍^[42], ($\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$)_{99.95}Tb_{0.05}块体单晶材料的磁致伸缩性能也比 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金高28%(从311ppm提高到399ppm)^[43], 如图5所示。由于4f族稀土元素的强各向异性和Modified- DO_3 较低的晶格对称性, 局域增强的磁晶各向异性有助于提高磁致伸缩性能。更重要的是, 这种四方纳米相使模量低的A2基体相产生四方畸变(意即提高基体相的自发磁致伸缩系数 λ_{001}), 从而对增强磁致伸缩性能起关键作用(图6)^[11, 12]。值得注意的是, 与 DO_3 相中Ga-Ga原子对沿 $\langle 110 \rangle$ 方向排列不同, Modified- DO_3 四方相中的Ga-Ga原子对沿 $\langle 001 \rangle$ 方向排列, 其转变需要Ga和Fe原子位置互换(原子扩散)^[49], 因此不是马氏体相变。另外, 基于A2相转变为 L_{12} 相同时需要原子扩散和晶格切变的特性^[23], 作者团队通过在平衡相图的A2/(A2'+ L_{12})相界对应的温度附近淬火处理, 可以得到比直接在远高于该相界温度淬火更低的弹性模量, 使多晶 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金

的磁致伸缩性能由 70ppm 提高到 120ppm, 增幅为 71.4% (图 7)^[50]。这种导致模量软化的相界可称为易失稳相界 (instable phase boundary, IPB)。

上述进展表明: Fe-Ga 合金的大磁致伸缩与模量软

化行为密切相关, 通过合金化或热处理可使晶格畸变或进一步软化, 从而显著提高磁致伸缩性能。这种基于模量软化的方法有望为研制具有更高磁致伸缩性能的 Fe-Ga 合金和促进其应用提供参考。

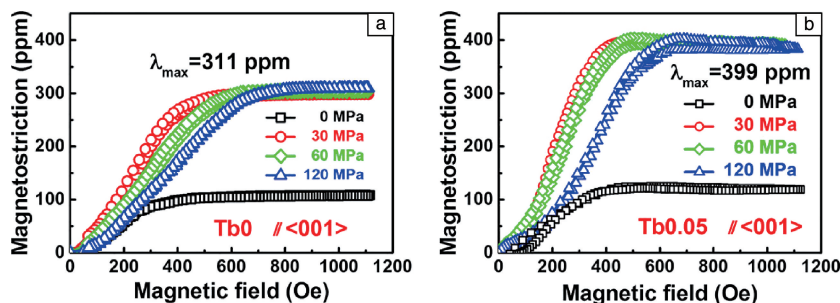


图 5 不含 Tb(a) 和含 5% Tb(b) 的 Fe-Ga 单晶室温磁致伸缩曲线^[43]

Fig. 5 Room-temperature magnetostrictive curves for Fe-Ga alloys single crystals without Tb(a) and with 5% Tb (b) measured under the compressive stress of 0, 30, 60 and 120 MPa, respectively^[43]

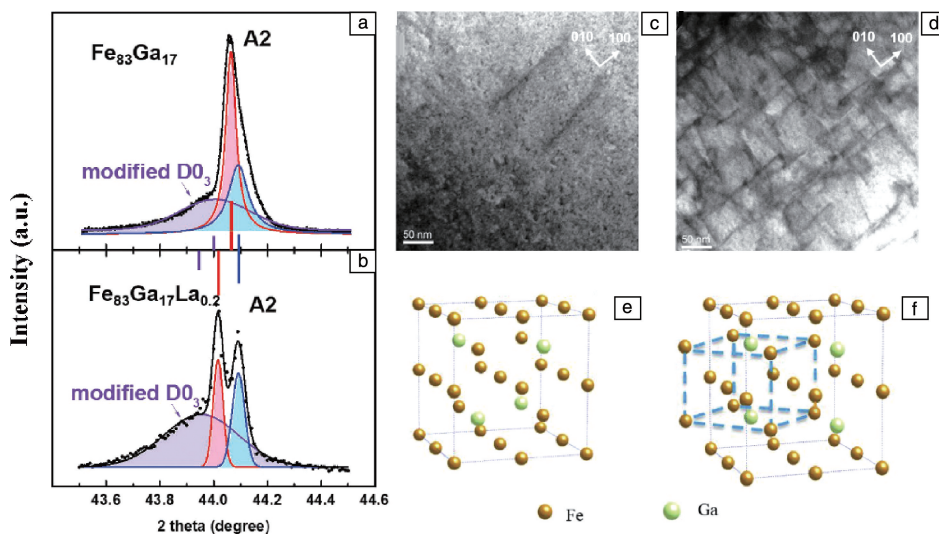


图 6 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ (a) 和 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{La}_{0.2}$ (b) 的同步辐射 XRD 图谱^[11]。STEM 模式下 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ (c) 和 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{La}_{0.2}$ (d) 的暗场像, Fe_3Ga 的 D_{03} (e) 和 modified- D_{03} (f) 单胞^[12]

Fig. 6 High-resolution XRD patterns for $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ (a) and $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{La}_{0.2}$ (b)^[11]. Dark-field images of $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ (c) and $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}\text{La}_{0.2}$ (d) acquired in STEM mode showing dislocation lines, unit cells of cubic D_{03} (e) and tetragonal modified- D_{03} (f) structures of Fe_3Ga , where the Ga atoms occupy alternate planes, forming a tetrahedron. The underlying L6_0 tetragonal cell with parameters ($a_0/\sqrt{2}$, $a_0/\sqrt{2}$, $a_0/2$) is indicated by dashed blue lines^[12]

3 Fe-Ga 合金中的马氏体相变

为理解 Fe-Ga 合金模量软化引起的高磁致伸缩性能, 研究 Fe-Ga 合金中所可能蕴含的马氏体相变和马氏体相的结构也是一项重要内容。虽然目前所报道的 Fe-Ga 合金中马氏体相结构不同, 但是研究者均认为非密堆积结构的 D_{03} 有序相是发生马氏体相变的母相。 D_{03} 相的标准化学计量比为 Fe_3Ga , 空间群为 $Fm\bar{3}m$ (No. 225), Ga 原子占据特殊的 4a 位置, 其晶格常数约为 A2 结构的两倍。

Fe-Ga 合金中存在大量缺陷, 如多晶材料在 D_{03} 相区淬火后同时包含大量的无序 A2 相, 单晶材料在 D_{03} 相区有序化处理后仍有大量的反向畴界, 这些缺陷会显著降低马氏体相变驱动力, 增加了研究难度。

2007 年, Khachaturyan 和 Viehland^[16, 17] 在研究 Fe-Ga 合金从亚稳态向平衡态转变过程的工作中, 推测 D_{03} 相先发生无扩散的位移型相变形成面心四方结构的 D_{022} 中间相, 再经原子扩散和晶格畸变转变为 L1_2 平衡相, 如图 8 所示。这种 D_{03} 到 D_{022} 的无扩散相变与 Ni_3Al 的马氏

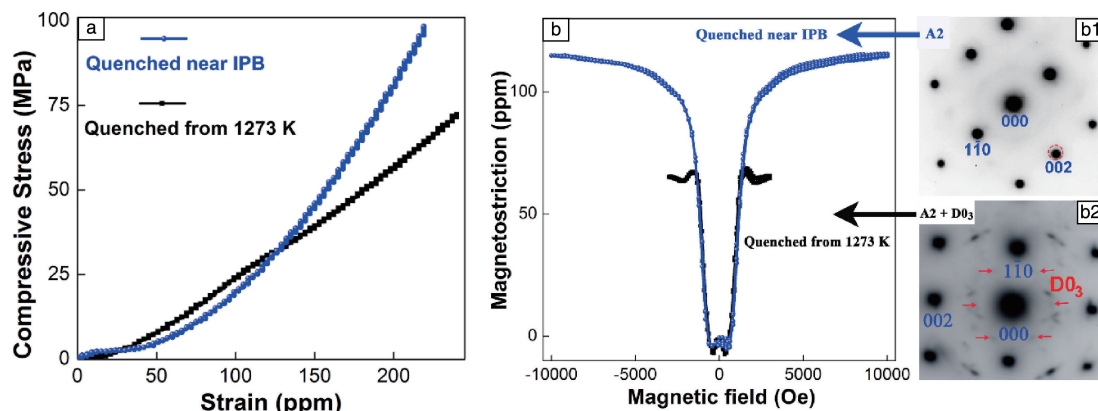


图7 不同热处理工艺处理的 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 样品的压缩应力-应变曲线 (a); 不同热处理工艺处理后的 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 样品的磁致伸缩曲线 (b), (b1) 和 (b2) 为对应的 $[110]$ 晶带轴电子衍射花样^[50]

Fig. 7 Compressive stress-strain curves for $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ samples after different heat-treatments (a); Magnetostriction curves for $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ alloy subjected to different heat-treatments (b), (b1) and (b2) are selective area electron diffraction (SAED) patterns taken along $[110]$ zone axis^[50]

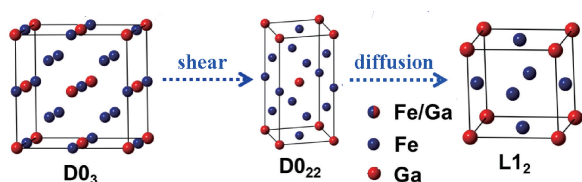


图8 Fe_3Ga 的 D0_3 、 D0_{22} 和 L1_2 单胞与相变路径^[16, 17]

Fig. 8 Unit cells of D0_3 , D0_{22} and L1_2 of Fe_3Ga and the transformation pathway^[16, 17]

体相变类似^[51]。然而, 截至目前, Fe-Ga 合金中的 D0_{22} 相还没有被实验证实。2015 年, Lin^[52] 等报道了在经 700°C 时效处理 24 h 后的多晶 $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ 合金中具有孪晶结构的 L1_0 -like 四方相, 并认为这是 D0_3 经贝恩应变所形成的马氏体, 如图 9 所示。图 9a 中, 四方 L1_0 -like 相与 L1_2 平衡相共存, 图 9b 和 9d 分别是沿不同晶带轴四方相的电子衍射花样, 其晶格常数为 $a=4.542\text{ \AA}$ 、 $c=4.178\text{ \AA}$, 四方度 $c/a=0.9198$; 从图 9d 可以看出 A2 与四方相具有贝恩

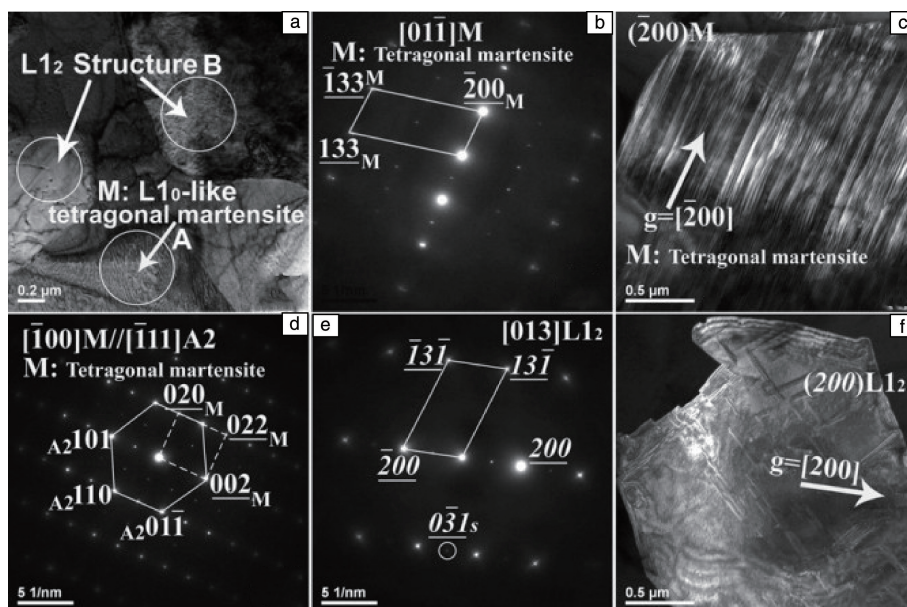


图9 时效处理后 $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ 合金中的 L1_0 -like 四方相及 L1_2 平衡相^[52]

Fig. 9 TEM images of the $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ alloy aged at 700°C for 24 h^[52]: (a) BF image showing tetragonal L1_0 -like martensite and L1_2 structures, (b) SAED pattern of tetragonal L1_0 -like martensite along zone axis $[011]_M$, (c) DF image of $g=[200]_M$, revealing twinned structure, (d) SAED pattern along zone axis $[100]_M/[111]_{A2}$, (e) SAED pattern along zone axis $[013]_{L12}$, and (f) DF image of $g=[200]_{L12}$.

关系,从图 9c 的暗场像可以看到四方相晶粒内部包含孪晶亚结构。然而,他们没有对这种时效处理后得到的四方相与 DO_3 相的成分差异进行进一步表征,它也有可能是 Khachaturyan 等推测的 DO_{22} 向 L1_2 相转变过程中所形成的中间相,因此,这种 L1_0 -like 四方相是否是无扩散型相变产生的马氏体仍有待商榷。

早在 2005 年, Yasuda 等^[53]就在 DO_3 结构的 Fe_3Ga 单晶体中首次发现了伪弹性现象。随后,他们又对 DO_3 有序度对伪弹性的影响进行了研究^[54]。2008 年, Yasuda 等^[55]报道了 Fe-Ga 合金中的应力诱发马氏体现象,对 DO_3 结构的 $\text{Fe}_{76.2}\text{Ga}_{23.8}$ 单晶在 800 °C 固溶处理,沿 $[149]$ 方向拉伸至 5%,采用透射电镜观察到了 14M (14 层周期

调制的单斜相)马氏体,图 10a 为马氏体的明场像,图 10b 为马氏体的电子衍射花样,图 10c 为马氏体的原子结构投影图。进一步,在这个样品中得到了约 7% 的可完全回复的伪弹性。同时,也在透射电镜中观察到了形变诱发的伪孪晶结构,也可产生 ~6% 的伪弹性应变^[55],表明模量软化的 Fe-Ga 合金具有多种变形机制。

作者课题组最近也在 $\text{Fe}_{79}\text{Ga}_{21}$ 多晶中观察到了应力诱发马氏体现象^[56],但其结构与 Yasuda 等所报道的 14M 结构不同。尽管该合金在固溶处理后的 DO_3 平均有序度不高,且大部分区域为 DO_3 有序度较低的体心立方结构,但在 DO_3 有序度较高的局部区域发现了应力诱发 6M 马氏体,如图 11 所示。从两个晶带轴的电子衍射花样可以

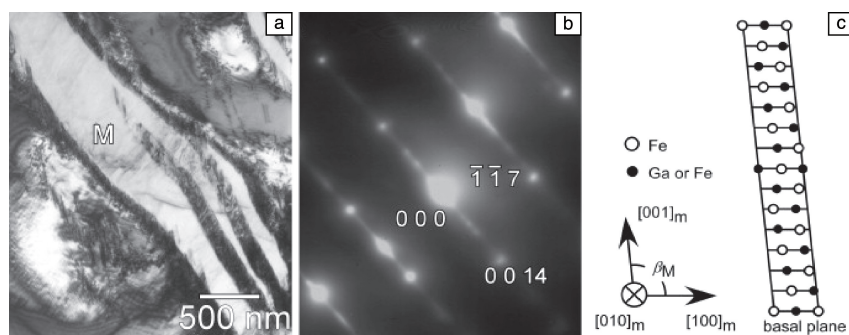


图 10 $\text{Fe}_{76.2}\text{Ga}_{23.8}$ 单晶中应力诱发的 14M 马氏体^[55]

Fig. 10 Microstructure of stress-induced martensite with the 14M superstructure in $\text{Fe}_{76.2}\text{Ga}_{23.8}$ single crystal solutioned at 1073 K and then pulled to $\varepsilon_p = 5\%$ at room temperature: (a) A bright-field TEM image, (b) a diffraction pattern of the 14M martensite taken from the variant “M” in (a), (c) unit cell of the 14M martensite^[55]

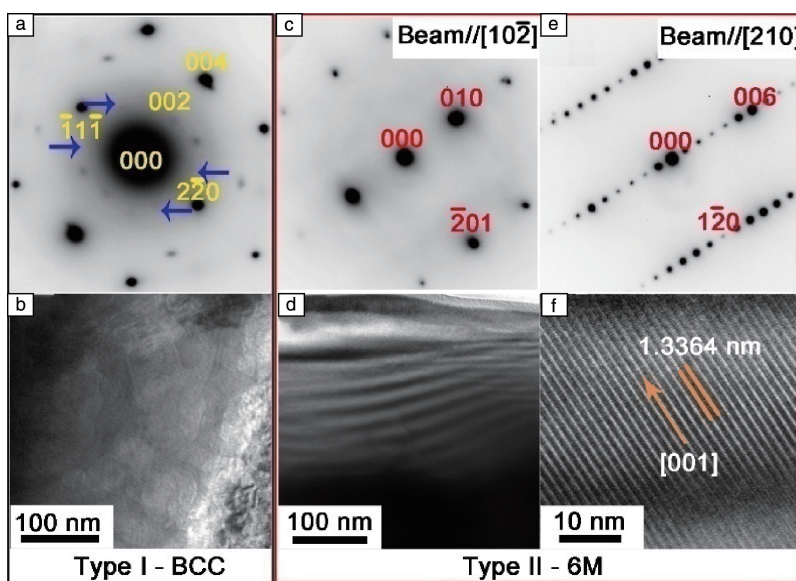


图 11 $\text{Fe}_{79}\text{Ga}_{21}$ 多晶中应力诱发的 6M 马氏体^[56]

Fig. 11 TEM characterizations of $\text{Fe}_{79}\text{Ga}_{21}$ foil sample: (a) SAED pattern and (b) bright field image taken with $[110]$ -BCC zone axis from the BCC phase region (type I); (c~f) SAED patterns and bright field images taken from the martensitic phase region (type II): (c) SAED pattern taken with $[102]$ zone axis, (d) low magnification bright field image, (e) SAED pattern and (f) high resolution TEM image taken with $[210]$ zone axis^[56]

计算出这种 6 层调制的单斜马氏体相的晶格常数 $a \approx 4.797 \text{ \AA}$ 、 $b \approx 6.028 \text{ \AA}$ 、 $c \approx 13.364 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 94.47^\circ$ 。随后, 我们通过对 c' 最小值对应成分附近的 $\text{Fe}_{74}\text{Ga}_{26}$ 多晶合金进行有序化处理, 提高 DO_3 平均有序度, 又观察到了温度诱发的 6M 马氏体^[57], 如图 12 所示。由于 Ga 含量不同, 这个合金的 6M 马氏体晶格常数与 $\text{Fe}_{79}\text{Ga}_{21}$ 合金中的 6M 相的略有不同, $a \approx 5.12 \text{ \AA}$ 、 $b \approx 6.28 \text{ \AA}$ 、 $c \approx 13.78 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 93.83^\circ$ 。图 13 给出了 DO_3 转变为 6M 的球棍模型。图 13a 为 $[001]$ - DO_3 投影图, 虚线突出了选定的原子, 实线凸显了位移之后的原子, L0-L6 标线为 $(1+n, 1+n, 0)$ 平面的投影。平面 L1 和 L2 沿 $\langle 110 \rangle$ 方向移动 $\sqrt{2}/6a$, 同时平面 L3 沿 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向移动 $\sqrt{2}/6a$, 可形成图 13b 中的 6M 结构。

上述关于马氏体结构的研究结果, 表明 Fe-Ga 合金的马氏体相变在宽成分范围内存在, 也为理解 Fe-Ga 合

金因模量软化而产生大磁致伸缩特性提供了重要证据。Steiner 等最近报道^[58], 他们在 $\text{Fe}_{82}\text{Ga}_{18}$ 单晶中发现磁场会诱发 DO_3 向 6M 马氏体转变(图 14), 并认为这种纳米尺度的相变是产生大磁致伸缩效应的关键。这一工作为理解 Fe-Ga 合金的大磁致伸缩效应的物理机制提供了新视角。

然而, 在有序化处理后的 $\text{Fe}_{74}\text{Ga}_{26}$ 多晶合金中, 我们并没有看到磁致伸缩性能有明显提高。这可能与 DO_3 相的磁致伸缩性能低于 A2 相以及有序转变过程中形成的大量反相畴界有关。因此, 为了获得更高的磁致伸缩性能, 需要抑制这些不利因素, 如制备高度 DO_3 有序的单相单晶材料。这需从添加能够稳定 DO_3 相且不降低磁致伸缩性能的合金化元素、单晶材料制备及合适的有序化处理等方面开展深入和系统研究。另外, 与 Ni-Mn 基 Heusler

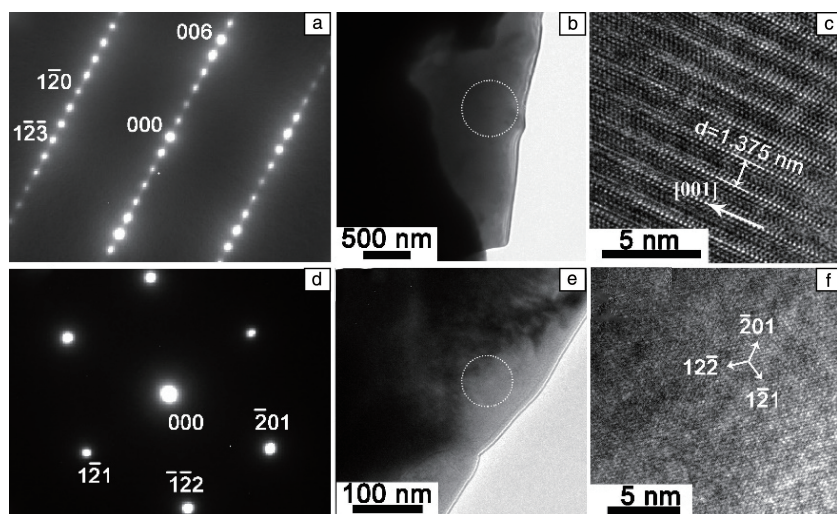


图 12 $\text{Fe}_{74}\text{Ga}_{26}$ 多晶中温度诱发的 6M 马氏体^[57]

Fig. 12 TEM characterizations for the long-term aged $\text{Fe}_{74}\text{Ga}_{26}$ sample after cryogenic treating: (a, d) diffraction patterns of the local martensite with $[210]_{\text{M}}$ and $[234]_{\text{M}}$ zone axis, (b, e) the corresponding bright field image, (c, f) the corresponding high resolution TEM images^[57]

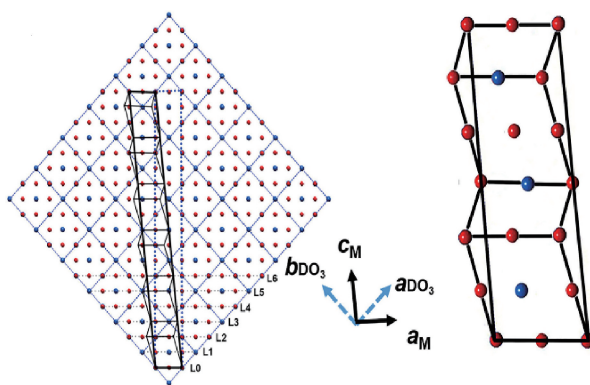


图 13 Fe_3Ga 中 DO_3 转变为 6M 马氏体的球棍模型^[57]

Fig. 13 Ball-stick model for the transformation from DO_3 to 6M of Fe_3Ga ^[57]

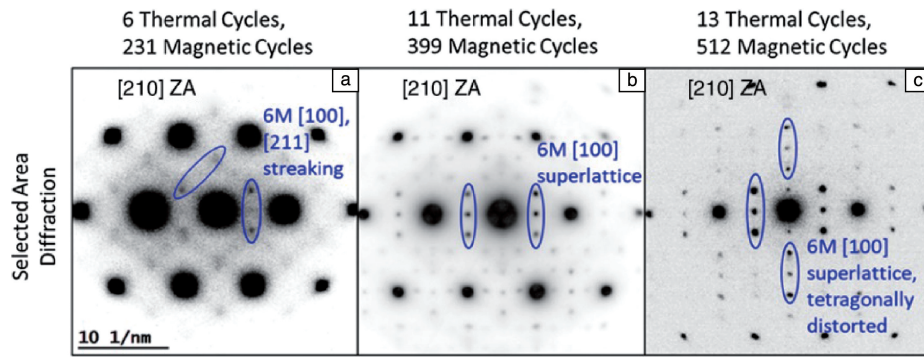


图 14 $\text{Fe}_{82}\text{Ga}_{18}$ 单晶在冷热循环和循环磁化后的电子衍射花样演变^[58]

Fig. 14 Tableau showing the evolution of SAED patterns for $\text{Fe}_{82}\text{Ga}_{18}$ single crystal upon thermal and magnetic cycles ([210]-oriented SAED patterns)^[58]

合金中的 $\text{L2}_1 \rightarrow 6\text{M}$ 相变类似^[59], Fe-Ga 合金中的 $\text{D0}_3 \rightarrow 6\text{M}$ 相变也属于热弹性马氏体相变, 基于该相变也可能获得超弹性和形状记忆效应等特性, 从而有望拓宽 Fe-Ga 合金的功能范围。

4 结 语

Fe-Ga 合金的大磁致伸缩效应与模量软化现象得到了较多关注。已有研究显示, Fe-Ga 合金的大磁致伸缩与模量软化密切相关。利用 Fe-Ga 合金的低弹模特性, 微量固溶稀土元素或热处理是实现模量软化和增强磁致伸缩性能的有效途径, 有望成为促进 Fe-Ga 合金发展和应用的重要方向。与模量软化相伴的马氏体相变行为也被实验所证实, 为理解固溶非磁性 Ga 显著增强磁致伸缩效应的物理机制提供了新视角。但是, 目前针对 Fe-Ga 合金马氏体相变行为的研究还比较少, 如合金成分与有序度如何影响马氏体相变温度和马氏体结构、高有序度合金的磁场诱发马氏体相变机制等问题都有待深入研究。未来通过调控 Fe-Ga 合金的模量软化和马氏体相变行为, 有望进一步提高其磁致伸缩性能, 发现基于马氏体相变的超弹性和形状记忆效应等新特性, 推动 Fe-Ga 合金进入更多应用场合。

参考文献 References

- [1] 刘敬华, 张天丽, 王敬民, 等. 中国材料进展[J], 2012, 31(4): 1-12.
LIU J H, ZHANG T L, WANG J M, *et al.* Materials China[J], 2012, 31(4): 1-12.
- [2] CLARK A E. Magnetostrictive Rare Earth- Fe_2 Compounds[M]//Ferromagnetic Materials. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1980: 531-589.
- [3] ATULASIMHA J, FLATAU A B. Smart Materials and Structures[J], 2011, 20(4): 1-15.
- [4] GURUSWAMY S, SRISUKHUMBOWORNCHAI N, CLARK A E,

et al. Scripta Materialia[J], 2000, 43(3): 239-244.

- [5] CLARK A E, WUN-FOGLE M, RESTORFF J B, *et al.* Materials Transactions[J], 2002, 43(5): 881-886.
- [6] JAYARAMAN T V, SRISUKHUMBOWORNCHAI N, GURUSWAMY S, *et al.* Corrosion Science[J], 2007, 49(10): 4015-4027.
- [7] XING Q, DU Y, MCQUEENEY R J, *et al.* Acta Materialia[J], 2008, 56(16): 4536-4546.
- [8] PETCULESCU G, WU R, MCQUEENEY R. Handbook of Magnetic Materials[J], 2012, 20: 123-226.
- [9] RUFFONI M P, PASCARELLI S. Physical Review Letters[J], 2008, 101(14): 147202.
- [10] CAO H, GEHRING P M, DEVREUGD C P, *et al.* Physical Review Letters[J], 2009, 102(12): 127201.
- [11] HE Y K, KE X Q, JIANG C B, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(20): 1800858.
- [12] HE Y K, JIANG C B, WU W, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 109(1): 177-186.
- [13] PALACHEV V V, EMDADI A, EMEIS F, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 130(1): 229-239.
- [14] CHOPRA H D, WUTTIG M. Nature[J], 2015, 521(7552): 340-343.
- [15] WU R Q. Journal of Applied Physics[J], 2002, 91(10): 7358-7360.
- [16] KHACHATURYAN A G, VIEHLAND D. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2007, 38(13): 2308-2316.
- [17] KHACHATURYAN A G, VIEHLAND D. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2007, 38(13): 2317-2328.
- [18] WUTTIG M, DAI L, CULLEN J. Applied Physics Letters[J], 2002, 80(7): 1135-1137.
- [19] JIN T Y, WANG H, GOLOVIN I S, *et al.* Intermetallics[J], 2019, 115: 106628.
- [20] MA T Y, GOU J M, HU S S, *et al.* Nature Communications[J], 2017, 8: 13937.
- [21] FITCHOROV T I, BENNETT S, JIANG L P, *et al.* Acta Materialia[J], 2014, 73: 19-26.
- [22] LAVER M, MUDIVARTHI C, CULLEN J R, *et al.* Physical Review Letters[J], 2010, 105(2): 027202.

- [23] GOU J M, YANG T Z, QIAO R H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 185: 129–133.
- [24] REN X B. Physica Status Solidi B[J], 2014, 251(10): 1982–1992.
- [25] SEINER H, KOPECKY V, LANDA M, *et al.* Physica Status Solidi B[J], 2014, 251(10): 2097–2103.
- [26] REN S, XUE D Z, JI Y C, *et al.* Physical Review Letters[J], 2017, 119(12): 125701.
- [27] KRESSE G, HAFNER J. Physical Review B[J], 1993, 47(1): 558–561.
- [28] ZHANG Y N, CAO J X, WU R Q. Applied Physics Letters[J], 2010, 96(6): 062508.
- [29] ZHANG Y N, CAO J X, BARSUKOV I, *et al.* Physical Review B[J], 2010, 81(14): 144418.
- [30] WANG H, ZHANG Y N, WU R Q, *et al.* Scientific Reports[J], 2013, 3(1): 3521.
- [31] CLARK A E, HATHAWAY K B, WUN-FOGLE M, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2003, 93(10): 8621–8623.
- [32] PETCULESCU G, HATHAWAY K B, LOGRASSO T A, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2005, 97(10): 10M315.
- [33] ZARESTKY J L, GARLEA V O, LOGRASSO T A, *et al.* Physical Review B[J], 2005, 72(18): 180408.
- [34] ZARESTKY J L, MOZE O, LYNN J W, *et al.* Physical Review B[J], 2007, 75(5): 052406.
- [35] CLARK A E, YOO J H, CULLEN J R, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2009, 105(7): 07A913.
- [36] CULLEN J R, CLARK A E, WUN-FOGLE M, *et al.* Journal of Magnetism & Magnetic Materials[J], 2001, 226–230: 948–949.
- [37] OTSUKA K, WAYMAN C M. Shape Memory Materials[M]. New York: Cambridge University Press, 1998: 1–282.
- [38] HAMILTON R F, SEHITOGLU H, ASLANTAS K, *et al.* Acta Materialia[J], 2008, 56(10): 2231–2236.
- [39] WANG Y, REN X, OTSUKA K. Physical Review Letters[J], 2006, 97(22): 225703.
- [40] BOISSE J, ZAPOLSKY H, KHACHATURYAN A G. Acta Materialia[J], 2011, 59(7): 2656–2668.
- [41] FITCHOROV T I, BENNETT S, JIANG L Z, *et al.* Acta Materialia[J], 2014, 73: 19–26.
- [42] WU W, LIU J, JIANG C, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2013, 103(26): 262403.
- [43] WU Y, FANG L, MENG C, *et al.* Materials Research Letters[J], 2018, 6(6): 327–332.
- [44] JIN T, WU W, JIANG C. Scripta Materialia[J], 2014, 74: 100–103.
- [45] MENG C, JIANG C. Scripta Materialia[J], 2016, 114: 9–12.
- [46] MENG C, WANG H, WU Y, *et al.* Scientific Reports[J], 2016, 6(1): 34258.
- [47] WU Y, CHEN Y, MENG C, *et al.* Physical Review Materials[J], 2019, 3(3): 033401.
- [48] MA T, HU S, BAI G, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2015, 106(11): 112401.
- [49] LOGRASSO T A, ROSS A R, SCHLAGEL D L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2003, 350(1/2): 95–101.
- [50] RAHMAN N, GOU J, LIU X, *et al.* Scripta Materialia[J], 2018, 146: 200–203.
- [51] MOORE I J, BURKE M G, PALMIERE E J. Acta Materialia[J], 2016, 119: 157–166.
- [52] LIN Y C, LIN C F. Journal of Applied Physics[J], 2015, 117(17): 17A920.
- [53] YASUDA H Y, AOKI M, TAKAOKA A, *et al.* Scripta Materialia[J], 2005, 53(2): 253–257.
- [54] YASUDA H Y, AOKI M, UMAKOSHI Y. Acta Materialia[J], 2007, 55(7): 2407–2415.
- [55] YASUDA H Y, ODA Y, AOKI M, *et al.* Intermetallics[J], 2008, 16(11/12): 1298–1304.
- [56] LIU X L, LI M X, GOU J M, *et al.* Materials & Design[J], 2018, 140: 1–6.
- [57] LIU X L, GOU J M, ZHANG C S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 767: 270–275.
- [58] STEINER J, POKHAREL S, LISFI A, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2019, 21(19): 1900399.
- [59] RIGHI L, AZPITA P L, GUTIERREZ J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2010, 62(1): 383–386.

(本文为本刊约稿, 编辑 惠 琼)