

引用格式:胡勇,王泽,张文格,等. 热处理调控对 Fe-Ga 合金相结构和磁致伸缩性能影响的研究进展[J]. 材料工程, 2025, 53(11): 49-62.

HU Yong, WANG Ze, ZHANG Wenge, et al. Research progress in effects of heat treatment regulation on phase structure and magnetostrictive properties of Fe-Ga alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(11): 49-62.

热处理调控对 Fe-Ga 合金相结构和磁致伸缩性能影响的研究进展

Research progress in effects of heat treatment regulation on phase structure and magnetostrictive properties of Fe-Ga alloys

胡勇^{1,2,3*}, 王泽^{1,2}, 张文格^{1,2,3}, 马好放^{1,2}, 杨小康^{1,2}

(1 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050; 2 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050; 3 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院, 浙江 温州 325000)

HU Yong^{1,2,3*}, WANG Ze^{1,2}, ZHANG Wenge^{1,2,3}, MA Haofang^{1,2}, YANG Xiaokang^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3 Wenzhou Pump and Valve Engineering Research Institute, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325000, Zhejiang, China)

摘要: Fe-Ga 合金作为一种新型的磁致伸缩材料, 具有低驱动磁场和高磁致伸缩性能。因其兼具成本低、力学性能好及稳定性高等优点, 在微位移器件、振动器和传感器件等领域引起了凝固态物理和材料科学工作者的关注。Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能与材料的织构取向、磁畴的分布状态及合金元素的添加有关, 更取决于合金的物相结构。为此, 本文从 Fe-Ga 合金的相结构出发, 概述了不同制备方法对提高 Fe-Ga 合金〈100〉晶粒择优取向的影响; 指出施加一定的外加磁场和预应力改变磁畴分布状态的作用和添加稀土元素对于磁致伸缩性能提升的效果; 重点介绍了热处理调控相结构转变和纳米沉淀相析出对 Fe-Ga 合金磁致伸缩性能影响的研究进展, 有助于促进 Fe-Ga 合金在结构-功能一体化精密器件制备领域的推广和应用。

关键词: Fe-Ga 合金; 相结构; 磁致伸缩性能; 热处理; 调控

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000416

中图分类号: TM274 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)11-0049-14

Abstract: The Fe-Ga alloy, a novel magnetostrictive material, distinguishes itself with a low driving magnetic field and remarkable magnetostrictive performance. As an alloy, it has garnered significant attention from researchers in solid-state physics and materials science due to its cost-effectiveness, superior mechanical properties, and high stability. These advantages make it particularly appealing for applications in micro-displacement devices, vibrators, and sensor technologies. The magnetostrictive characteristics of Fe-Ga alloys are influenced by various factors, including material texture orientation, magnetic domain distribution, alloying element additions, and, most importantly, the alloy's phase structure. This paper provides an in-depth exploration of the phase structure of Fe-Ga alloy and comprehensively summarizes the impacts of various preparation methods on enhancing the preferred grain orientation 〈100〉. It further examines the effects of specific external magnetic fields and prestresses on altering the distribution of magnetic domains, as well as the influence of incorporating rare earth elements on improving

magnetostrictive performance. Additionally, the article introduces recent research advancements regarding the influence of heat treatment on phase structure transformation and nanoprecipitate phase precipitation on the magnetostrictive properties of Fe-Ga alloys, contributing to advancing the understanding, promotion, and application of Fe-Ga alloy in the field of structure-function integrated precision device manufacturing.

Key words: Fe-Ga alloy; phase structure; magnetostrictive property; heat treatment; regulation

磁性材料在磁场中被磁化后,由于内部产生畴壁位移和转动,引起原子轨道磁矩和自旋磁矩的交换耦合,因而在弹性能最低的方向上相邻原子间距发生最大程度的位移^[1-2],导致线性长度或体积发生变化的现象称为磁致伸缩。磁致伸缩材料分为传统磁致伸缩材料、巨磁致伸缩材料和新型磁致伸缩材料。传统磁致伸缩材料具有优良的力学性能和低廉的成本,但其磁弹性能较差;巨磁致伸缩材料的磁弹性能极好,但是成本较高且力学性能差;综合而言,Fe-Ga合金集传统磁致伸缩材料和巨磁致伸缩材料优点于一身,具有不含稀土元素、成本低廉、居里温度高、高温服役稳定好(约700℃)、力学性能优异(抗拉强度400MPa)、易于机械加工等特点^[3]。由于该合金磁弹性能优异且存在进一步上升的空间,在传感器、信号发生器、线性马达、作动器、泵阀器件、位移器件和 underwater sonar scanning 等领域呈现出重要的应用潜力,因而作为新型磁致伸缩材料受到国内外学者的广泛关注。

Fe-Ga合金的磁致伸缩性能与合金的化学成分、晶体取向、磁畴分布状态和相结构等因素紧密相关。相较于第三元素添加和采用不同的制备方法提升Fe-Ga合金磁致伸缩性能的努力,热处理工艺的实施通过固态相变可以在很大程度上调控材料的相结构和沉淀相的析出状态,继而对该类合金的磁弹性能产生极大的影响。为此,本文从二元Fe-Ga合金相结构出发,分别介绍了影响合金磁致伸缩性能的主要因素,着重阐述了热处理调控对Fe-Ga合金相结构和磁致伸缩性能影响的研究进展。研究工作对于明确Fe-Ga

合金的相结构,优化热处理制度,进一步提升该类合金的磁致伸缩性能将发挥积极的作用。

1 Fe-Ga合金的相图及相结构

1.1 Fe-Ga合金的平衡相图和非平衡相图

图1(a),(b)为Fe-Ga合金的部分平衡相图和非平衡相图^[4]。从平衡相图(图1(a))可以看出,在500℃以下到室温区主要存在A2、L1₂以及A2+L1₂三个相区,随着温度升高,对应Ga元素含量在20%~30%(原子分数,下同)之间出现D0₃、B2、D0₁₉等相。图中虚线T_c对应A2相的居里温度变化,当温度低于580℃时,在A2和A2+D0₃的边界区Ga元素的含量随温度下降而降低。当Ga含量为22.5%时,合金进入D0₃单相区;当温度达到600℃以上,Ga浓度处于22.5%~35%之间时,合金出现D0₁₉和B2相。由此可见Fe-Ga合金的相结构与Ga元素含量和所处温度范围紧密相关。对比观察图1(b)非平衡相图可以看出,500℃以上,合金中无L1₂相和D0₁₉相出现,而D0₃相和B2相的区域扩大。从相变动力学角度分析上述现象产生的原因在于,L1₂相和D0₁₉相与A2相存在非共格界面,因此相变过程比较缓慢;与此相反,B2和D0₃相与A2相存在共格界面,所以相变过程比较容易^[5]。

目前关于相转变与温度的对应关系有不同的说法,例如Srisukhumbowornchai等^[6]认为Ga含量在很宽的范围内容淬火都对应产生A2相。Kawamiya等^[7]研

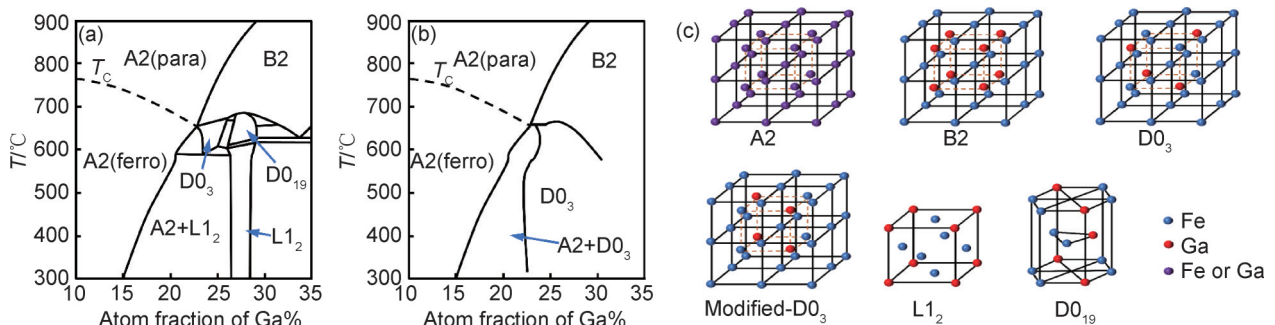


图1 Fe-Ga合金的相图和相结构

(a)Fe-Ga合金的平衡相图^[4];(b)Fe-Ga合金的非平衡相图^[4];(c)Fe-Ga合金的相结构^[6]

Fig. 1 Phase diagram and structure of Fe-Ga alloy

(a)equilibrium phase diagram of Fe-Ga alloy^[4];(b)non-equilibrium phase diagram of Fe-Ga alloy^[4];(c)phase structure of Fe-Ga alloy^[6]

究发现,当 Ga 含量小于 20% 时,在 600 °C 淬火时均为 A2 相;当 Ga 含量大于 23% 时,淬火将不再形成 A2 相。而 Clark 等^[8]研究表明,在 Ga 含量大于 21% 时,出现无序的 D0₃ 和 B2 相,而不是 A2 相。Mohamed 等^[9]对 Ga 含量 17.5% 的合金开展 450 °C 和 500 °C 退火 300 h 热处理时发现,合金含有大量的 L1₂ 相;而在 Ga 含量 25.5% 和 26.1% 的合金中则出现单一 L1₂ 相,由此说明 L1₂ 相可以在很宽的范围内存在。由于 Fe-Ga 合金平衡态和亚稳态相组成差异显著且各种相衍射峰重叠,因此受限于相结构鉴别方法和精度不同,需要对 Fe-Ga 合金相结构分析所存在的分歧展开进一步的研究。

1.2 Fe-Ga 合金的相结构

Fe-Ga 合金的性能与其显微组织结构密切相关,尤其是相结构及其转变过程对磁致伸缩性能产生极大的影响。Fe-Ga 合金在 Ga 原子分数为 0%~35% 时存在 A2 相、B2 相、D0₃ 相、Modified-D0₃ 相、L1₂ 相和

D0₁₉ 相等多个相区^[6],各相的晶体点阵结构如图 1(c) 所示。其中 A2 相为无序的 BCC 结构,单胞两个原子分别占据(0,0,0)和(1/2,1/2,1/2)晶位,其点阵常数与 Ga 浓度有关,且 Fe 和 Ga 原子处于无序随机占位状态;B2 相及 D0₃ 相为有序的 BCC 结构,B2 相中 Fe 原子和 Ga 原子其中之一占据体心,另一个则占据顶角晶格;D0₃ 相中 Fe 原子占据大晶胞的 8 个顶角以及 6 个面心晶位、6 个棱中心和 4 个小单胞的体心晶位,而 Ga 原子占据着另外 4 个小晶胞的体心晶位,且 Ga-Ga 原子对总体呈现[110]方向排列;L1₂ 相为有序的 FCC 结构,其顶角由 Ga 原子占据,面心由 Fe 原子占据;D0₁₉ 相为有序的六方密排结构,其堆垛顺序为 ABABAB, Ga 原子在 A 层占据 2 个晶位,在 B 层占据 1 个晶位;Modified-D0₃ 相是体内小晶胞部分“相邻”体心位置的 Fe 原子和 Ga 原子交换位置,形成沿着[001]方向发生四方畸变的一种特殊结构^[10]。表 1 对应 Fe-Ga 合金不同相结构的晶格参数。

表 1 Fe-Ga 合金不同相结构的晶格参数

Table 1 Crystal lattice parameters of Fe-Ga alloys with different phase structures

Phase structure	Crystal structure	Existence scope/%	Pearson symbol	Space structure	Representative compound
A2	Unordered BCC	0-35	Cl ₂	$Im\bar{3}m$	W
B2	Ordered BCC	31.5-47.5	CP ₂	$pm\bar{3}m$	CsCl
D0 ₃	Ordered BCC	22.8-32.1	CF ₁₆	$Fm\bar{3}m$	BiF ₃
Modified-D0 ₃	Ordered BCC	17-35.1	CF ₁₆	$Fm\bar{3}m$	BiF ₃
L1 ₂	Ordered FCC	26-29.2	CP ₄	$P6_3/mmc$	AuCu ₃
D0 ₁₉	Ordered HCP	26-29	hp8	$pm\bar{3}m$	Ni ₃ Sn

2 影响 Fe-Ga 合金磁致伸缩的因素

关于 Fe-Ga 合金磁致伸缩的来源,国内外学者主要从电子结构、微观结构和宏观性质三个层面展开研究^[11]。虽然 Fe-Ga 合金相较于传统磁致伸缩材料的磁致伸缩性能有了数量级上的提升,但是与巨磁致伸缩材料相比还有差距。为了进一步增加该合金的磁致伸缩性能,研究人员围绕合金的织构取向、畴分布状态、第三元素添加及相结构的转变和纳米沉淀相析出调控开展了相关研究工作。

2.1 织构取向对 Fe-Ga 合金磁致伸缩性能的影响

Fe-Ga 合金的磁致伸缩具有明显的各向异性,其磁致伸缩性能与晶体学取向密切相关。Li 等^[12]采用定向凝固技术制备了轴向取向多晶棒材,研究发现,该棒材与[100]方向偏差角小于 10°,在 15 MPa 的压应力下磁致伸缩系数达到 290×10^{-6} 。张艳龙等^[13]采用真空感应熔炼惰性气体吹铸法,制备出具有明显{100}织构特征的合金棒材,在外加磁场为 30 kA/m

时趋于饱和,轴向磁致伸缩系数最大为 92×10^{-6} 。和正华等^[14]通过热轧、冷轧和再结晶退火的方法制备得到厚度为 0.7、0.53 mm 和 0.35 mm 的 Fe-Ga 合金板材,研究发现 60% 和 70% 的冷压变形量可以提高高斯织构(100)晶面与轧制面平行,从而有利于磁致伸缩性能的提高。曾子豪^[15]利用不同扫描策略的选择性激光熔化技术(selective laser melting, SLM)制备 Fe₈₁Ga₁₉合金,研究发现,“之”字型扫描策略更有利于柱状晶沿<100>构建方向生长(如图 2(a),(b)所示),且能将高温无序 A2 相保留至室温,因而其饱和磁致伸缩应变达到 $(77 \pm 8.8) \times 10^{-6}$ 。上述研究表明,由于畴沿易磁化方向运动所需克服的能量最低,而该合金沿[100]晶向最易磁化,[110]晶向次之,[111]晶向最难磁化。因此,获得大量沿<100>取向的晶体织构时,材料的磁致伸缩性能可以得到较大的提升。

2.2 畴分布状态对 Fe-Ga 合金磁致伸缩性能的影响

Fe-Ga 合金具有明显的压力效应,通过磁场处理或应力场改变合金内部畴旋转和畴壁位移,可以在

减小饱和磁化场的条件下获得较大的磁致伸缩性能。李瑶坤^[16]对 Fe-Ga 合金开展磁场凝固处理研究表明,凝固过程中施加垂直于试样轴向的磁场会诱导合金内部磁畴转动至外磁场方向,且磁场越大垂直于轴向方向的磁畴越多。随着畴宽增加、畴壁减小,磁畴转动和位移更加容易,当淬火过程中上述磁畴得到保持时,有利于有序排列条状磁畴的形成。后续沿轴向进行技术磁化时,前期发生转动的磁畴会旋转至平行轴向方向,因而磁致伸缩性能得到提升。对试样施加不同强度的磁场热处理研究表明,可以减少 Fe-Ga 合金的各向异性,有效降低合金达到饱和磁致伸缩所需要

的磁场强度,从而有助于提高合金在低场条件下的应用。Jin 等^[17]对 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 单晶热处理过程中施加强磁场诱导样品各向异性发现,磁场热处理促进磁畴沿着外磁场方向偏转,在保证低饱和磁场的条件下提高了磁致伸缩性能。Brooks 等^[18]对 $\text{Fe}_{81.6}\text{Ga}_{18.4}$ 合金进行磁场热处理后发现,与应力场热处理结果相比,达到相同饱和磁致伸缩系数所需要的磁场是应力场热处理的三分之一。相较于磁场热处理极大降低饱和磁场的原因源自外加磁场有利于磁畴旋转而言,应力场热处理由于需要克服材料的磁弹性能,因此内部产生大的内应力阻碍磁畴运动。

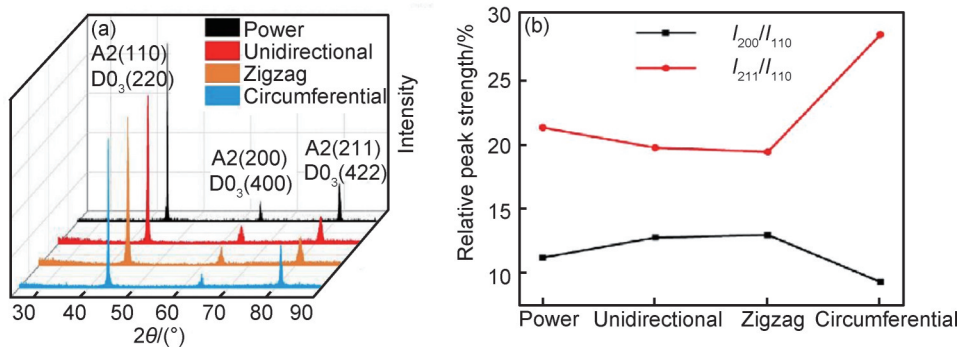


图2 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 预合金粉末及三种扫描路径制备的XRD图谱(a)和不同织构取向的相对峰强(b)^[16]

Fig. 2 XRD pattern of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ prealloying powder and three scanning paths(a) and relative peak strength of different texture orientations(b)^[16]

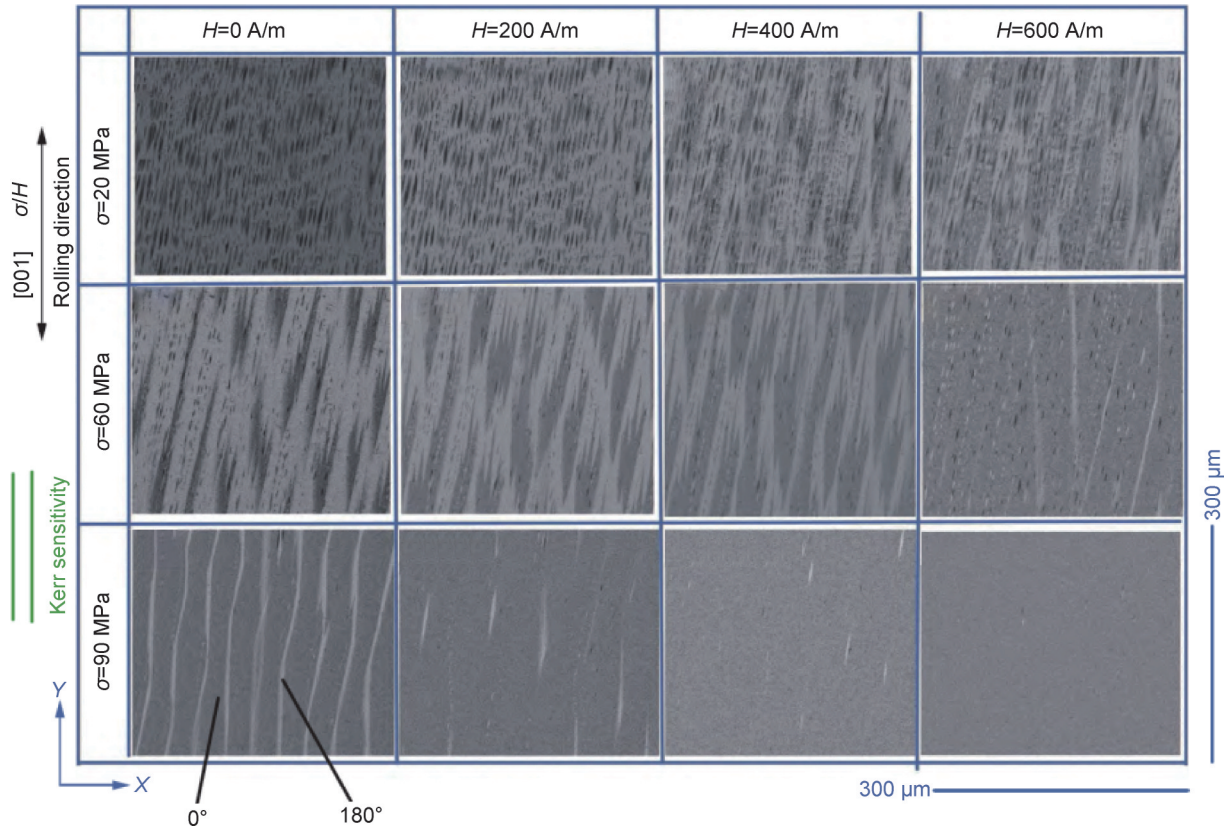
Fe-Ga 合金的磁畴结构和磁畴运动受到应力影响,当棒状样品沿轴向施加应力时,180°磁畴转变为90°磁畴,有利于磁畴旋转,获得较大的磁致伸缩系数^[19]。韩志勇等^[20]对真空熔炼制备的 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 合金在热处理后分别施加 0、5、10、15、20 MPa 的压应力,当预加压力达到 25 MPa 时,样品的磁致伸缩增加到 284×10^{-6} ,此时的饱和磁场为 32 kA/m。不同于压应力退火通过改变磁畴方向提高磁弹性能,拉应力退火主要通过改变磁畴状态和磁矩排列,促使磁畴趋于稳定提高磁弹性能。Qiu 等^[21]研究发现,Fe-Ga 合金在拉伸预应力下磁畴结构从无序畴向条状磁畴转变。潘贇等^[22]利用磁光克尔显微镜观察张应力退火合金内部的磁畴演变发现,磁弹性能的增加导致条形畴的形成,随着退火张力增大,磁畴宽度逐渐减小并趋于一致。Xu 等^[23]对 Fe-Ga 合金拉应力条件下退火研究表明,40 MPa 的外加拉应力使磁致伸缩性能比初始态提高 1.5 倍左右,其原因在于拉伸应力改善了 D0₃相和 A2 相的磁矩,A2 相的正磁弹性能增强,而 D0₃ 相的负磁弹性能减弱。刘焕宇等^[24]对硅钢合金施加不同的应力和磁场研究发现(图 3),在应力作用下磁畴形状由点状变为长条形,当施加应力足够大时,主磁畴磁化强度增加,在外加磁场下翻转和移动更加容易且完

全翻转所需饱和磁场减小。随着外加磁场的增加,接近磁场方向同向的 0°磁畴面积增加并达到饱和状态,而与磁场方向相反的 180°磁畴或者垂直的 90°磁畴面积则减小。当磁场强度达到某一值时,总磁畴的方向与磁场方向接近平行,磁致伸缩系数达到饱和。

2.3 第三元素添加对 Fe-Ga 合金磁致伸缩性能的影响

为了进一步提高 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能,国内外学者针对第三元素添加对合金微观组织和磁致伸缩性能的影响展开研究。现有添加第三元素主要分为四大类:置换 Ga 元素的主族元素、置换 Fe 元素的过渡族元素、间隙元素和微量稀土元素。

常见置换 Ga 元素的主族元素为 Al、Si、Ge、Sn。其中 Al 和 Ga 同属 III A 族元素,且位置相邻、原子尺寸相近、晶格常数相似。为此丁雨田等^[25]通过 Al 原子替代 Ga 原子,对比研究了 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{15}\text{Al}_2$ 合金与 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 合金的磁致伸缩性能。研究发现,由于 Al 元素更优先存在于 Ga-Ga 原子对团簇中,破坏了 Ga-Ga 原子对团簇,因而对 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能产生不利影响。而 Si、Ge、Sn 元素位于 IV A 族,紧邻 Ga 元素,因此学者希望通过这三种元素取代 Ga 元素来提高 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能。相关研究表明, Si 和 Ge 元素对

图 3 晶粒在不同应力和磁场强度的磁畴状态^[24]Fig. 3 Magnetic domain states of grains at different stresses and magnetic field intensities^[24]

磁致伸缩性能产生不利的影响,其原因在于 Si 元素和 Ge 元素占据了原本产生大应变的原子位置,阻碍了 Ga-Ga 原子对的形成。而 Sn 元素溶入 Ga-Ga 原子对中造成晶格畸变和 Fe 原子自旋轨道耦合,只能有限提高 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能^[26-27]。

置换 Fe 元素的过渡族元素主要有 Cr、Mn、Ni、Co、Mo 等。现有研究表明 Cr、Mn、Ni、Mo 添加导致 D0₃ 相稳定性提高,降低 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能^[28-30]。而 Co 元素与 Fe 元素属于同周期同主族元素,具有相似电子结构和相近的原子半径,其少量替代 Fe 元素能提高 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能,大量 Co 元素替代则降低了 Fe-Ga 合金的磁致伸缩效应^[31]。相较于 Ga 原子掺入 Fe 原子引发立方晶格畸变,形成 Modified-D0₃ 相提高 Fe 原子磁致伸缩性能而言,Fe-Ga 合金中添加间隙元素 B、C、N 等可以引起立方织构晶格畸变,抑制稳定的 D0₃ 相产生,因此均能小幅度提高 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能^[32]。

不同于上述三类元素添加对 Fe-Ga 合金磁致伸缩性能提升有限的现实。稀土元素因其在特定晶体学方向上具有特殊的磁性,其添加可以使得 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能得到大幅度的提高。早期研究表明,Fe₈₃Ga₁₇ 合金中添加微量 Tb 元素,其磁致伸缩性能

提高了一倍以上^[33],而其他例如 Ce、Dy、Sm、Y 等稀土元素的添加也都不同程度地改善了 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能。目前对于稀土元素 Tb 添加提高 Fe-Ga 合金磁致伸缩性能的原因存在不同的看法。龚沛等^[34]认为稀土元素 Tb 的 4f 外层电子会影响 A2 相的自旋轨道耦合,产生各向异性;而 Tb 原子富集在晶界处阻碍晶粒横向生长,形成 [200] 方向上择优取向的织构,且添加少量 Tb 元素的 Fe-Ga 合金主要 A2 相结构,这些原因共同作用导致 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能提高。Palacheva 团队等^[35-36]进一步研究发现,富 Tb 相与 L1₂ 相在晶界上生长处于竞争关系,如图 4(a)、(b) 所示。由于晶界部分 Ga 元素和 Tb 元素偏聚(如图 4(c)),富 Tb 相在 D0₃ 相界上形核抑制了 L1₂ 相形核生长,因而 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能得到提高。

2.4 相结构对 Fe-Ga 合金磁致伸缩性能的影响

Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能主要与合金的相结构密切相关,其中无序的 A2 相和 Modified-D0₃ 相是大磁致伸缩的主要来源。通过第一性原理计算可知^[37],不同的相结构其磁致伸缩系数不同:其中 A2 相(13×10^{-6})、D0₃ 相(99×10^{-6})、L1₂ 相(-32×10^{-6})、D0₁₉ 相(-7×10^{-6})。相关实验表明,无序 A2 相占比较多时磁致伸缩系数较大,而有序相占比较多时磁致伸缩系

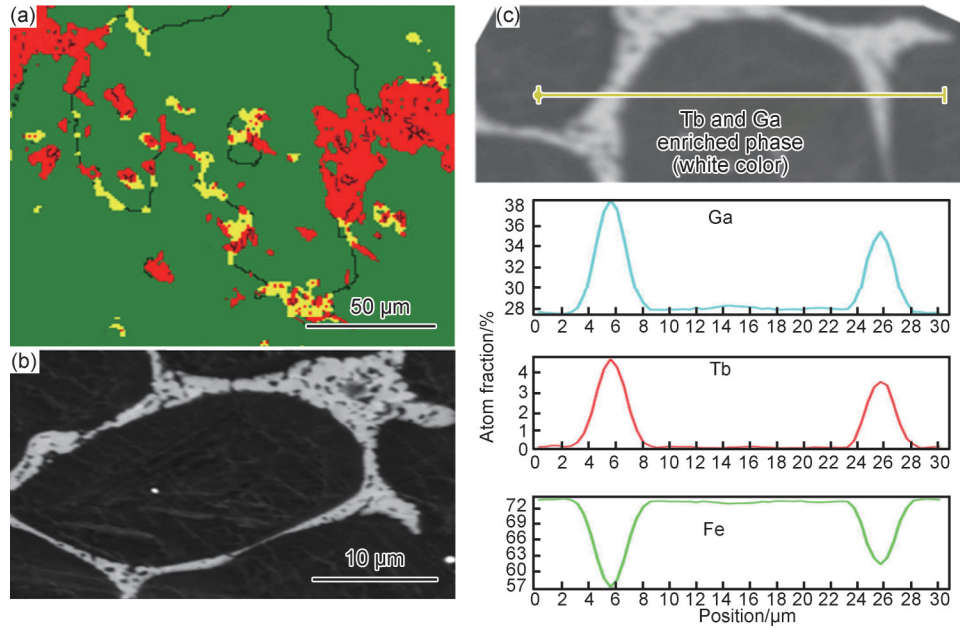


图4 Fe-Ga合金掺杂Tb元素后显微组织图和EDS能谱图^[35]

(a)Fe-27.4Ga-0.5Tb合金在D₀₃相(绿色)晶界上析出Tb+Ga相(黄色)和L₁₂相(红色)的形核;

(b)一个树突状细胞的微观结构;(c)元素掺杂后的EDS能谱图

Fig. 4 Microstructure and EDS spectra of Fe-Ga alloy doped with Tb element^[35]

(a)nucleation of Tb+Ga (yellow) and L₁₂ (red) phases in the D₀₃ (green) grain boundary of Fe-27.4 Ga-0.5Tb alloy;

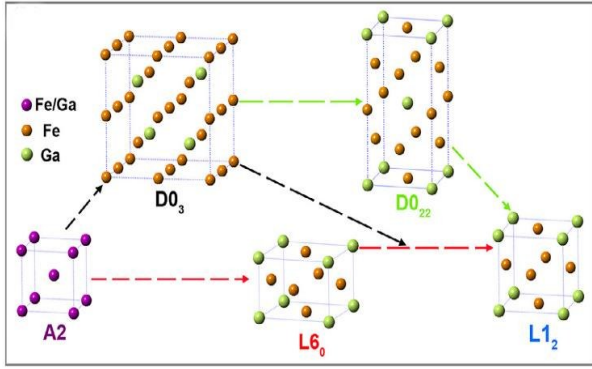
(b)microstructure of a dendritic cell;(c)EDS spectra of doped elements

数大大下降,甚至为负值。Lograsso等^[10]对淬火态Fe-Ga单晶的(100)和(110)面进行扫描时发现,在 $2\theta=44^\circ$ 处有衍射峰存在,但是与无序A2相、有序D₀₃相、L₁₂相都没有对应关系,推测其为沿着[100]方向排列的Ga-Ga原子对,即形成纳米四方结构的Modified-D₀₃相。关于该纳米沉淀相的研究主要存在两种原子模型:一是在A2基体上Fe原子和Ga原子位置互换,沿着<001>方向发生四方畸变,形成具有Ga-Ga原子对的面心四方L₆₀型纳米沉淀相(FCT)^[38];二是高有序度的D₀₃基体相通过无扩散的位移,转变成沿着<001>方向的体心四方D₀₂₂型纳米沉淀相(BCT),其具体相变过程如图5所示^[38]。纳米沉淀相是亚稳态的BCC相向稳定的L₁₂相转变的中间产物,其通过基体发生局部四方畸变来提高磁致伸缩性能。具体来说,相变过程首先依靠原子在晶格间发生位置转变,通过贝恩畸变使得母相BCC结构点阵的正方度由1转变为 $1/\sqrt{2}$,随后,在没有原子位置转换的条件下析出面心四方结构(FCT)纳米沉淀Modified-D₀₃相。部分学者认为,Modified-D₀₃相中短程有序的Ga-Ga原子对是大磁致伸缩性能产生的主要原因,且通过前人的实验结果得到了Modified-D₀₃相对磁致伸缩性能的影响规律。Ma课题组^[39]对Fe₇₄Ga₂₆合金进行400℃/12h时效处理研究发现,合金生成D₀₂₂和L₁₂

相,磁致伸缩系数只呈现轻微下降,由于L₁₂相具有大而负的磁致伸缩系数,因此推断出D₀₂₂相具有相对较大的正磁致伸缩系数。Ma课题组^[40]对高温淬火态Fe₈₁Ga₁₉和Fe₇₃Ga₂₇合金进行723K/1h的热处理发现,BCC基体结构中析出FCT结构的L₆₀型纳米沉淀相,合金的磁致伸缩性能相比初始态提高三倍。而将时效时间延长至12h,L₆₀相转变为L₁₂相,合金的磁致伸缩系数显著下降,由此表明L₆₀相具有较大的磁致伸缩系数。Guan等^[41]对淬火态Fe₇₃Ga₂₇合金在523K下进行低温热处理发现, ω 相析出导致合金饱和磁致伸缩系数比初始态下降5%,说明 ω 相产生对于磁致伸缩性能是不利的。

3 热处理调控对Fe-Ga合金相结构及磁致伸缩性能的影响

Fe-Ga合金经过热处理调控会得到单相或者复合相结构,而各种相结构的转变及其产生的影响是当前的研究热点。Fe-Ga合金的相变主要涉及无序A2相向有序相的转变过程,其中,A2相转变为有序的BCC相没有发生结构重组,是一种化学上的有序—无序转变;而A2相转变为L₁₂相(FCC结构)或者D₀₁₉相(HCP结构),不但发生化学形式上的有序—无序转

图 5 Fe-Ga 合金相结构转变示意图^[38]Fig. 5 Schematic diagram of phase structure transformation of Fe-Ga alloy^[38]

变,还会发生结构重组。由于该过程需要很大的驱动力且动力学过程缓慢,因此,国内外学者通过热处理工艺设计,调控材料的相结构和纳米沉淀相的析出,从而改善材料的磁致伸缩性能。

Ikeda 等^[4]利用常规的扩散偶技术借助 TEM、SEM 和 EDS 等测试手段绘制了富 Fe 部分的 Fe-Ga 相图,并确定了各个相之间的转变温度,这为热处理制度的制定提供了参考依据。Guruswamy 等^[42]研究了快冷和慢冷对 Fe-Ga 合金磁致伸缩性能的影响,研究发现快冷条件的磁致伸缩性能明显优于慢冷。Zhang 等^[43]对不同冷却速度 Fe₈₁Ga₁₉ 合金相结构和磁致伸缩性能的研究表明,试样在 800 °C 淬火和空冷 (163 °C/min) 条件下得到单一的 A2 相,在炉冷 (5 °C/min 和 1.29 °C/min) 条件下得到 A2+D0₃ 相的混合相,而在慢 (0.5 °C/min) 条件下得到 A2+D0₃+L1₂ 相的混合相。由此可见,不同冷却速度下 Fe-Ga 合金存在多相共存现象,因此也给磁致伸缩性能的判断带来一定的困难。Clark 等^[44]研究发现,不同热处理条件下 Fe_{100-x}Ga_x 单晶体的磁致伸缩性能与 Ga 元素含量间存在双峰关系,如图 6(a) 所示。其中,炉冷(用 SC 表示)后的 Fe-Ga 合金峰值相较于淬火态(用 Q 表示)峰值较低,在 Ga 元素含量 17% 时达到第一峰值;而淬火后的 Fe-Ga 合金在 Ga 元素含量 19% 时达到第一峰值 400×10^{-6} ,随着 Ga 元素的含量增加,磁致伸缩性能下降,当 Ga 元素含量达到 28% 时,出现第二个磁致伸缩性能峰值。Xing 等^[37]基于上述 Ga 元素含量与磁致伸缩性能间存在的双峰关系,通过透射显微镜和 XRD,系统研究了 Fe-Ga 合金的相结构。研究发现,在图 6(a) 所示的第 I 阶段,无论是水冷还是炉冷,样品均为单一且无序的 A2 相;第 II 阶段,有序的 D0₃ 相与 A2 相的竞争生长使得磁致伸缩性能下降;第 III 阶段,炉冷样品保持单一有序的 D0₃ 相,而淬火样品为 A2+

D0₃+B2 三相混合物,样品磁致伸缩性能随 Ga 含量增加上升至第二峰值;第 IV 阶段,相结构为 D0₃ 和未知的第二相混合物,其中,淬火样品第二个磁致伸缩性能峰值的出现归因于 Ga 含量升高使得合金剪切模量软化所致^[45]。表 2 总结部分 Fe-Ga 合金在不同成分、热处理条件下的相结构组成和磁致伸缩性能的关系^[37,43,46-50]。由此可见,热处理冷却速度和 Ga 元素含量对合金的相结构有很大的影响,通过高温淬火能较好保留无序的 A2 相,而慢冷将会导致有序 D0₃ 相出现^[48-49]。Cao 等^[50]通过高分辨率 X 射线及中子衍射对 Fe-Ga 合金相结构研究发现,淬火处理可以在 Ga 含量 14%~25% 范围内将高温无序 A2 相保留到室温,抑制有序 D0₃ 相的形成。而缓慢炉冷则会在无序 BCC 结构 A2 基体相中析出纳米尺度的 D0₃ 团簇,且团簇随着 Ga 元素含量的增加而增大,由此说明 A2 相在冷却过程中发生相变,不同相排序分解经历有序化过程。由于 Fe-Ga 合金对应不同的温度和成分表现出复杂的相结构组成,而相同成分不同热历史又与相结构紧密相关并直接决定了磁致伸缩性能,因此,系统研究热处理调控对 Fe-Ga 合金相结构和磁致伸缩性能的影响成为研究热点。

Fe-Ga 合金属于非均质材料,A2 相会在不同温度下转变成一定比例的 D0₃ 相、B2 相、L1₂ 相和 D0₁₉ 相。Srisukhumbowornchai 等^[6]采用定向凝固法制备得到 Fe_{72.5}Ga_{27.5} 合金,对其执行不同条件下的热处理发现,试样经 1100 °C 保温 1 h 和 730 °C 保温 226 h 处理,A2 相会完全转变成 D0₃ 相;但经过 1100 °C 保温 1 h 和 650 °C 保温 400 h 处理,则会发生 A2 相→L1₂ 相的转变,且仍有部分 A2 相残留;若在 1100 °C 保温 1 h,且在 500 °C 保温 72 h 或 350 °C 保温 266 h,则能够得到 L1₂ 单相。上述研究表明,无序的 A2 相转变成 L1₂ 相需要足够长的保温时间,即不管是结构重组还是原子扩散都需要足够的驱动力。Fe_{72.5}Ga_{27.5} 合金样品在 1100 °C 保温 1 h+500 °C 保温 72 h 处理,可能发生无序 A2 相向 D0₃ 相的转变,其原因在于 A2 相向 D0₃ 相转变只有化学形式的有序—无序转变,没有结构重组。相较而言,如果直接从 BCC 结构的 A2 相转变为 FCC 结构的 L1₂ 相则需要克服很大的能量势垒,而 L1₂ 相的点阵常数比 A2 相的点阵常数大 25% 左右,因此,相变产生的巨大应变能将会阻碍该过程的发生。Ma 课题组^[38]对 Fe-Ga 合金 1100 °C 固溶 72 h 后再进行时效热处理发现,A2 相向 L1₂ 相的相变过程不但具有位移特征,而且相变通过原子扩散控制。研究表明,在形成稳定的相结构之前,合金中可以观察到多层内部结构诱导的 L1₂ 相变体和高密度的 {111} 型层错,由此说明 BCC 结

构向FCC结构转变不仅需要巨大的自由能差驱动,而且需要堆垛层消失后降低的层错能驱动。由于A2相转变为 DO_{19} 相或者 $L1_2$ 相比转变成 DO_3 相需要更长的保温时间,而结构重组比化学形式的有序-无序转变需要更大的驱动力,因此,国内外学者针对等温时效过程中相结构转变与结构重组之间的具体联系展开了系列研究。

孙培原^[51]对 $Fe_{75}Ga_{25}$ 合金450℃等温时效1、3、5、7、10、24、48 h研究表明,时效时间大于10 h时, $Fe_{75}Ga_{25}$ 合金的相结构由BCC+ $L1_2$ 的复合结构组成。随着时效时间增加, $L1_2$ 相含量增多,磁致伸缩性能不断下降。Ma等^[52]对 $Fe_{73}Ga_{27}$ 合金1100℃固溶72 h后再进行530℃时效处理发现,即使时效30天,合金中仍有残余的 DO_3 相未转变为 $L1_2$ 相。分析表明,由于Fe原子半径比Ga原子小,相转变过程中BCC相中Ga的含量可能超出了 $L1_2$ 相的生成区间,因此,Fe-Ga合金中 $L1_2$ 相的生成需要在一定的温度和一定的成分范围内长时间保温热处理获得。根据Khachaturyan等^[53]所提出的模型, DO_3 相到 $L1_2$ 相的相变过程对应析出Modified- DO_3 相,并且在此过程中需要 $\{110\}$ 面产生剧烈的切变,然而,生成 $L1_2$ 相的中间产物及其形成机理还需要继续深入展开探究。

事实上,Fe-Ga合金等温时效热处理后可以获得不同尺寸及类型的相结构和纳米沉淀相,然而多种相结构和纳米沉淀相共存的情况也给研究其对磁致伸缩性能的影响带来了困难。Ma课题组^[39]通过对Fe-Ga合金施加固溶+时效热处理,将 $L6_0$ 型纳米沉淀相引入到BCC基体中,在低的饱和磁场下产生了大磁致伸缩效应(磁致伸缩系数是初始态的3倍,磁致伸缩灵敏度提高5倍)。由于Fe-Ga合金对热历史具有敏感性,而长期时效势必诱导相结构发生转变,因此,形成一定比例的中间产物 $L6_0$ 纳米沉淀相成为提高Fe-Ga合金磁致伸缩性能的重要方法。相关研究表明,原子的扩散能力在材料表面比材料内部更快,因而合适的时效时间和冷却方式决定了纳米沉淀相的尺寸和大小,进而直接影响材料的磁致伸缩性能^[51]。与此同时,获得大的磁致伸缩效应和较低的饱和磁化场一直是学者开发Fe-Ga合金的首要目标。设法在BCC基体上产生高密度空位,诱导Ga-Ga原子对沿着 $\langle 100 \rangle$ 方向短程有序排列,同时,通过无序的BCC基体相上发生原子交换和晶格畸变,控制纳米沉淀相的生长,有利于提高材料的磁致伸缩性能^[54]。图6(b)^[39]展示了不同热处理制度 $Fe_{73}Ga_{27}$ 合金纳米沉淀相生成情况透射电镜照片。从图中可以看出,低温时效1 h后,Fe-Ga合金形成约20 nm的 $L6_0$ 型纳米沉淀相。时效

12 h后纳米沉淀相转变为 $L1_2$ 相,由此说明无序的BCC基体上 $L6_0$ 型纳米沉淀相的析出比形成稳定的 $L1_2$ 相需要更小的驱动力。

由于 $L6_0$ 型Modified- DO_3 纳米沉淀相尺寸很小,因此,受实验条件限制很难对其进行检测和定量分析。相关研究表明,通过等温时效热处理调整纳米沉淀相的尺寸和数量密度,将软的BCC基体扭曲成低对称应变纳米畴,并阻止长程应变有序化,可以实现弥散分布在基体上的纳米沉淀相与基体间的随机耦合,从而减小净磁晶各向异性,在不增加饱和磁场强度的前提下提高磁致伸缩系数^[55]。赵雪婷等^[56]结合透射电镜和时间分辨小角中子散射技术(SANS),对 $Fe_{81}Ga_{19}$ 合金等温时效过程中 $L6_0$ 析出相的动态演化过程进行了原位观测,如图6(c)所示。研究发现,纳米相尺寸和含量随着时效时间的增加而增加,而其生长速率随时效时间的增加逐渐变慢。对不同状态 $Fe_{81}Ga_{19}$ 合金SANS数据和磁致伸缩系数的对比分析发现, $L6_0$ 纳米四方相的尺寸和数密度与合金的磁致伸缩性能密切相关。当纳米相的长轴尺寸在10~12 nm之间、数密度在 $(4.4\sim 4.7)\times 10^{10} \text{ nm}^{-3}$ 之间时,样品的磁致伸缩性能可提高至未处理样品的7倍以上。鄢邵文^[57]对Fe-Ga合金实施1100℃固溶保温1 h+730℃保温3 h时效处理,其对应 $[110]$ 晶带轴的TEM透射电镜表征如图6(d)所示。从图6(e)高分辨透射电镜图像中可以观察到超晶格衍射斑 $\{002\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{112\}$ 及附加的弱衍射斑,从傅里叶变换图像中说明 DO_3 有序相在基体中析出,且基体存在结构变形引起的不均匀性。其中 $[110]$ - DO_3 晶带轴上的 $\{112\}$ 衍射斑代表modified- DO_3 相^[58],对图6(f),(g)傅里叶变换计算可知,与未发生晶格畸变区域I的 DO_3 晶相面间距相比,区域II的晶格沿 $[1\bar{1}0]$ - DO_3 相方向收缩,沿 $[001]$ - DO_3 相方向膨胀,由此说明730℃时效处理后,BCC基体中存在局部四方晶格畸变,730℃时效处理后存在四方结构纳米沉淀相。

综合而言,影响Fe-Ga合金磁致伸缩性能的相关因素并非孤立发挥作用。赵青等^[59]通过研究Tb-Dy-Fe合金在应力退火条件下内部微观组织和磁致伸缩性能的关系表明,在没有压力效应的作用下,材料沿着 $\langle 112 \rangle$ 方向择优取向,而随着外加应力的增加,材料沿着 $\langle 112 \rangle$ 方向的织构增强,磁致伸缩性能得到提高。基于材料内部磁各向异性与磁场间存在相互作用,在成型过程中通过强磁场诱导晶体择优取向有望提高磁弹性能的相关理论,Liu等^[60]通过在Tb-Dy-Fe合金的凝固过程中施加强磁场,发现合金的晶粒沿着强磁场方向择优排列,从而显著增强了合金的磁致伸缩性

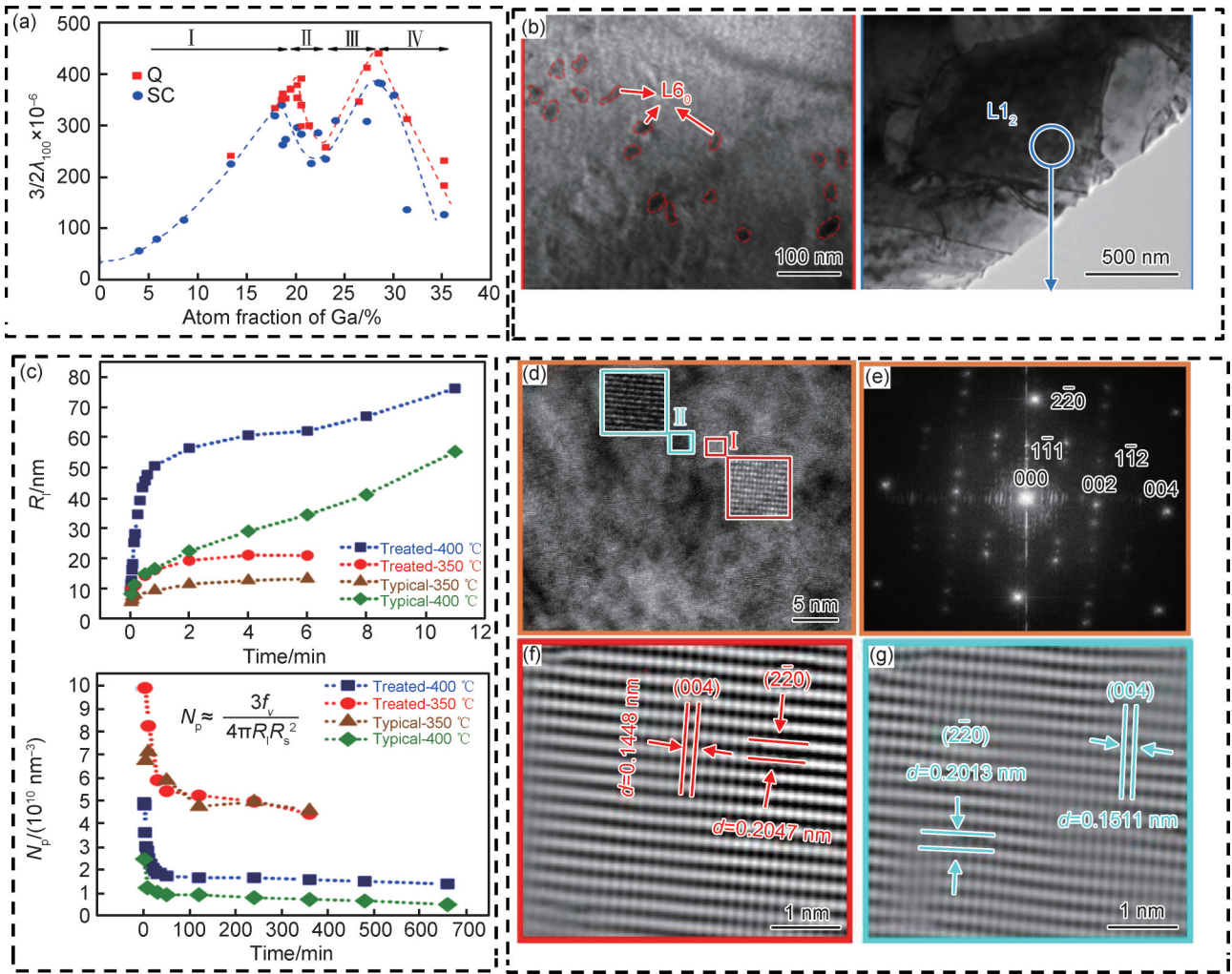


图 6 Fe-Ga 合金成分与磁致伸缩性能的关系及纳米沉淀相析出表征

(a) $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ 合金的磁致伸缩性能与 Ga 含量 x 的关系^[44]; (b) $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ 合金 730 时效 1 h 和 12 h 的明场相^[39];
 (c) 纳米沉淀相的尺寸和数密度随时间变化曲线^[56]; (d) $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ 合金 730 °C 时效后沿 [100] 晶带轴的 HRTEM 图像^[57];
 (e) 图 d 对应的 FFT 图像^[57]; (f) 区域 I 中 {220} 和 {004} 衍射斑点对应的 IFFT 图像^[57];
 (g) 区域 II 中 {220} 和 {004} 衍射斑点对应的 IFFT 图像^[57]

Fig. 6 Relationship between composition of Fe-Ga alloy and magnetostrictive properties and characterization of nano-precipitated phase precipitation
 (a) relationship between the magnetostrictive properties of $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ alloy and Ga content x ^[44]; (b) bright field phase of $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ alloy aged at 730 °C for 1 h and 12 h^[39]; (c) size and number density curves of nano-precipitated phase with time^[56]; (d) HRTEM images of $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_{27}$ alloy along the strip axis [100] after 730 °C aging^[57]; (e) FFT image corresponding to Fig. d^[57];
 (f) IFFT images corresponding to {220} and {004} diffraction spots in region I^[57]; (g) IFFT images corresponding to {220} and {004} diffraction spots in region II^[57]

能。与此同时, Ma 等^[61]研究磁场退火对 Tb-Dy-Fe 合金的影响发现, 磁场退火通过促进非 180° 畴壁的运动, 可以有效提高合金的磁致伸缩性能。姚雄^[62]分别采用应力退火和磁场退火处理 SLM 制备的 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金。研究发现, 沉积态合金为大量分布均匀的不规则迷宫状磁畴, 应力退火过程中, 随着应力的增加磁畴由迷宫畴转变为条形畴, 最终, 沿着垂直于构建方向 (building direction, BD) 排列的 90° 畴提高了磁致伸缩性能 (如图 7(a) 所示)。而磁场退火也能通过调控沉积态样品所对应的迷宫畴转变为垂直于

BD 方向排列的 90° 条状畴来提高磁致伸缩性能 (如图 7(b))。相较于应力退火需要克服合金内部的固有弹性才能促使磁畴发生旋转而言, 磁场热处理可以直接驱动内部磁畴运动, 不需要额外的能量, 磁感生各向异性大, 且具有完全的 90° 磁畴结构, 提高了磁致伸缩应变的灵敏度, 因此表现出比应力退火更低的饱和磁场。

相较于应力退火和磁场退火对合金织构取向、磁畴分布的影响而言, 微量稀土元素的掺杂在改变 Fe-Ga 合金微观组织和相结构的同时, 有望提高 <100> 晶

表2 Fe_{100-x}Ga_x合金样品在不同成分 x 、热处理条件与相结构组成关系
Table 2 Relationship between Fe_{100-x}Ga_x alloy samples in different composition x ,
heat treatment conditions and phase structure composition

Section	Atom fraction of $x/\%$	Heat treatment condition	Phase structure composition	Reference
I	8.6	1000 °C/W	A2	[37]
I	10	1000 °C/FC(10 °C/min)	A2	[46]
I	13	1000 °C/WC	A2	[37]
I	14	1000 °C/WC	A2	[50]
I	14	1000 °C/FC(10 °C/min)	A2+modified-D0 ₃	[50]
I	17	1000 °C/WC	A2	[37]
I	18.7	1000 °C/WC	A2	[37]
I	19	700 °C/WC	A2	[49]
I	19	800 °C+3 h/WC	A2	[49]
I	19	800 °C+1.29 °C/min	A2+D0 ₃	[47]
I	19	800 °C/WC	A2	[43]
I	19	800 °C/AC	A2	[43]
I	19	800 °C/AC	A2	[43]
I	19	800 °C/FC(1.29 °C/min)	A2+D0 ₃	[43]
I	19	800 °C/FC(0.5 °C/min)	A2+D0 ₃ +L1 ₂	[43]
I	20	1000 °C/WC	A2	[50]
I	20	1000 °C/FC(10 °C/min)	A2+ modified-D0 ₃	[50]
I	20	1000 °C/FC(2 °C/min)	A2+D0 ₃	[50]
II	20.1	1000 °C/FC	A2+20-30 nm modified-D0 ₃	[37]
II	21.2	1000 °C/FC	A2+ 80-150 nm modified-D0 ₃	[37]
II	22	1000 °C/75 h+700 °C/25 h(WC)	40%A2+60%D0 ₃	[49]
III	25	1000 °C/WC		[49]
III	25	1000 °C/FC(10 °C/min)		[50]
III	25	1000 °C/FC(2 °C/min)		[50]
IV	27.5	1000 °C+3 h	A2	[48]
IV	29.9	1000 °C/WC	A2+D0 ₃	[37]
IV	30.0	1000 °C/WC	A2+B2+D0 ₃	[37]
IV	32.5	1000 °C+3 h	A2	[48]
IV	35.0	1000 °C+3 h	A2	[48]
IV	37.5	1000 °C+3 h	A2	[48]

粒的织构取向,进而有效改善材料的磁致伸缩性能。邹虎^[63]通过SLM技术将稀土Er引入到Fe₈₁Ga₁₉合金中,研究不同Er含量($x=0\%$, 0.3% , 0.6% , 0.9%)对(200)峰与(110)峰相对强度的影响发现,适量Er元素富集在A2相的晶界处阻止了晶粒横向发展,合金晶粒得到细化的同时,促进了 $\{100\}$ 取向柱状晶的形成,更有利于磁畴壁位移,从而改善磁致伸缩效应。而过量Er掺杂导致Ga-Er相形成, $\{100\}$ 取向变差,这不利于Ga-Ga原子对的产生和磁致伸缩效应提升(如图7(c)所示)。相关研究也表明,并非任何稀土元素添加都能促进晶粒的取向生长。张煜^[64]在Fe₈₁Ga₁₉合金中添加($x=0.7\%$, 1.4% , 2.1%)的La、Ce元素,结果发现凝固过程中加入La、Ce混合稀土后,合金亚晶

界消失,晶粒尺寸减小,形状由柱状晶变为枝状晶,同时在晶界处形成稀土沉淀相,阻碍晶粒长大,最终使得晶粒 $\{211\}$ 取向增强。随着稀土含量的增加,对磁致伸缩性能不利的有序D0₃相、L1₂相增多,晶粒尺寸减小阻碍磁畴旋转,因而造成合金磁致伸缩性能呈下降趋势。而对于掺杂La、Ce混合稀土合金进行热处理后发现,由于微量稀土元素添加会在基体晶界处产生富集,形成阻碍晶粒长大的含Ga稀土化合物,因此,晶粒尺寸没有明显变化,这有利于织构取向性增强。与此同时,部分稀土元素掺杂加强了合金内部有利于磁畴旋转柱状晶组织的产生,促进了Modified-D03纳米沉淀相的析出,这进一步增加了合金的磁致伸缩性能。

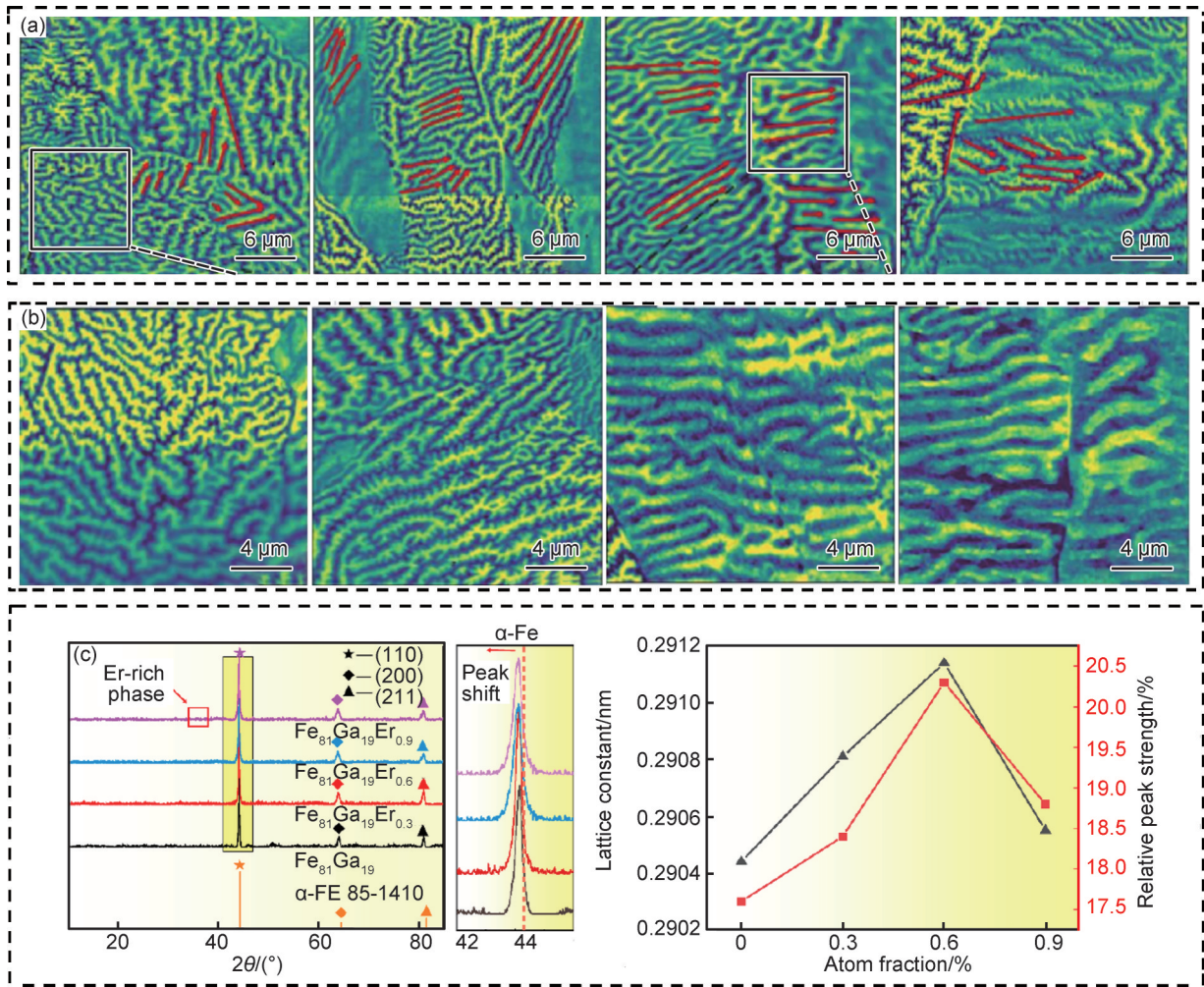


图 7 施加应力(a)和磁场(b)后磁畴状态变化示意图^[62]及添加稀土元素后的 XRD 图谱(c)^[63]
 Fig. 7 Schematic diagrams of domain state changes after stress(a) and magnetic field(b)^[62] as well as XRD pattern after addition of rare earth elements(c)^[63]

目前,对于 Fe-Ga 合金相结构与磁致伸缩性能关系的研究还存在着很多争议,但是普遍认为不同相结构的磁致伸缩性能遵循如下规律: $\lambda_{D_{0_3}(M)} > \lambda_{A_2} > \lambda_{B_2} > \lambda_{D_{0_3}} > \lambda_{D_{0_9}} > \lambda_{L_{1_2}}$ ^[65]。热处理可以调控 Fe-Ga 合金多种相结构和纳米沉淀相析出状态,从而优化其磁致伸缩性能。而不同合金成分对应的相结构形成条件、相结构转变以及不同比例的相结构对磁致伸缩性能的影响研究还有待继续深入。

4 未来发展趋势

Fe-Ga 合金具有低饱和磁场下良好的磁致伸缩效应,其工作温度高、材料稳定性好,成本低廉,表现出高的强度和塑性等优点,因而有望通过现代成形技术达成功能与结构性的兼容,实现结构功能一体化制备。目前学者对 Fe-Ga 合金磁致伸缩性能的研究主要集中在材料的[100]晶体取向获取和 BCC 基体上纳

米沉淀相(modified-D0₃)的析出调控两个方面,然而建立成体系的制备工艺和热处理方法,推动低饱和磁场高磁致伸缩系数以及优异力学性能 Fe-Ga 合金在一些精密医疗器械和电子器件上的应用仍然需要进一步探索。为了使 Fe-Ga 合金的性能满足工程应用的要求,未来对组织调控和性能优化的工作,可以从以下几个方面展开:

(1)探究合理的制备工艺来提升 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能。Fe-Ga 合金单晶具有低饱和磁场和高磁致伸缩系数等优势,但其制备成本高、力学性能差使其应用受到限制。目前 Fe-Ga 合金多晶的制备方法主要有定向凝固、轧制、铸造等,通过获得大量[100]晶体取向有望改善材料的磁致伸缩性能。与此同时相结构对 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能有重要影响,其中 A2 相结构中的 Ga-Ga 原子对是磁致伸缩性能提升的主要原因。SLM 成型技术因其具有温度梯度高和冷却速度快的特点,可以将高温无序的 A2 相保留至

室温并获得大量[100]择优取向的晶粒来提高合金磁弹性能因而受到学者的广泛关注。通过合理的材料加工方法,推动低成本,高磁致伸缩性能和优异力学性能Fe-Ga合金大规模应用是未来的发展趋势。

(2)探究应力退火和磁场热处理调控Fe-Ga合金的磁畴分布状态。两种热处理制度都旨在获得大量垂直于轴向方向的90°磁畴,使得磁畴转动和位移更容易从而提高磁致伸缩性能。合金的磁弹性能受到相结构和磁畴分布状态的交互作用影响,因此探究纳米沉淀相的尺寸、含量、密度和分布在磁场和应力场条件下的演变规律及其对磁致伸缩性能的影响研究是未来亟待解决的问题。

(3)探究第三元素添加对Fe-Ga合金相结构和性能的影响。目前只有稀土元素的添加能明显改善材料的磁致伸缩性能,稀土元素能够细化晶粒,在晶界处与Ga原子结合形成网状的稀土相析出,促进合金在[100]方向的择优取向。但是稀土元素并非添加越多越好,需要通过实验验证元素添加量对Fe-Ga合金微观组织的影响,未来有必要从织构取向、合金化设计和热处理调控组织多个角度探索第三组元对材料磁致伸缩性能的影响。

(4)探究热处理工艺调控Fe-Ga合金的相结构和性能。Fe-Ga合金中Fe原子和Ga原子占位不同导致不同的相结构并对磁致伸缩性能产生不同的贡献。通过优化热处理工艺制度可以调控材料的相结构和纳米沉淀相的析出,有望获得低饱和磁场和高磁致伸缩性能的材料。然而热处理过程中不同成分的Fe-Ga合金相结构形成条件、相转变过程、不同相结构比例与不同相之间的交互作用对磁致伸缩的影响机理需要进一步探究,从而为Fe-Ga合金在工程领域的应用提供理论依据和技术支持。

参考文献

- [1] 近角聪信. 磁性体手册(中译本)[M]. 北京:冶金工业出版社,1984. CHIKAZUMI S. Magnetism manual (Chinese version) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984.
- [2] BOZORTH R M. Ferromagnetism [M]. New York: Van Nostrand Company INC, 1951.
- [3] GRZÖSSINGER R, TURTELLI R S, MEHMOOD N, et al. Giant magnetostriction in rapidly quenched Fe-Ga? [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(20): 2457-2465.
- [4] IKEDA O, KAINUMA R, OHNUMA I, et al. Phase equilibria and stability of ordered bcc phases in the Fe-rich portion of the Fe-Ga system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 347(1/2): 198-205.
- [5] 蒋成保, 贺杨堃. 铁镓磁致伸缩合金研究现状与发展趋势[J]. 金属功能材料, 2016, 23(6): 1-8.
- JIANG C B, HE Y K. Recent development of Fe-Ga magnetostrictive materials [J]. Metallic Functional Materials, 2016, 23(6): 1-8.
- [6] SRISUKHUMBOWORNCHAI N, GURUSWAMY S. Influence of ordering on the magnetostriction of Fe-27.5 at. % Ga alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(9): 5371-5379.
- [7] KAWAMIYA N, ADACHI K, NAKAMURA Y. Magnetic properties and mössbauer investigations of Fe-Ga alloys [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1972, 33(5): 1318-1327.
- [8] CLARK A E, RESTORFF J B, WUN-FOGLE M, et al. Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe-Ga and Fe-Ga-Al alloys [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2000, 36(5): 3238-3240.
- [9] MOHAMED A K, PALACHEVA V V, CHEVERIKIN V V, et al. The Fe-Ga phase diagram: revisited [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 846: 156486-156493.
- [10] LOGRASSO T A, ROSS A R, SCHLAGEL D L, et al. Structural transformations in quenched Fe-Ga alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 350(1/2): 95-101.
- [11] 乔睿华, 刘孝莲, 苟峻铭, 等. 大磁致伸缩铁镓合金的模量软化与马氏体相变 [J]. 中国材料进展, 2020, 39(9): 661-669. QIAO R H, LIU X L, GOU J M, et al. Modulus softening and martensitic transformation in large magnetostrictive Fe-Ga alloys [J]. Materials China, 2020, 39(9): 661-669.
- [12] LI J H, GAO X X, XIAO X M, et al. Magnetostriction of <100> oriented Fe-Ga rods with large diameter [J]. Rare Metals, 2015, 34: 472-476.
- [13] 张艳龙, 丁雨田, 胡勇, 等. Fe₈₂Ga₁₈合金的磁致伸缩效应及显微组织研究 [J]. 铸造技术, 2008, 29(12): 1703-1707. ZHANG Y L, DING Y T, HU Y, et al. Magnetostriction and microstructure of Fe₈₂Ga₁₈ alloy [J]. Foundry Technology-Die Casting, 2008, 29(12): 1703-1707.
- [14] 和正华, 沙玉辉, 张芳, 等. 轧制Fe₈₁Ga₁₉合金薄带再结晶织构演变 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(12): 1707-1711. HE Z H, SHA Y H, ZHANG F, et al. Recrystallization texture evolution in rolled Fe₈₁Ga₁₉ alloy thin sheet [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2017, 38(12): 1707-1711.
- [15] 曾子豪. 磁致伸缩铁镓合金的选区激光熔化制备机理与性能研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2024. ZENG Z H. Research on the selective laser melting preparation mechanism and properties of magnetostrictive Fe-Ga alloys [D]. Changsha: Central South University, 2024.
- [16] 李瑶坤. 强磁场下Fe-Ga合金组织与性能的基础研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2013. LI Y K. Fundamental research on the structures and performances of Fe-Ga alloys with a high magnetic field [D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
- [17] JIN C, LIU J H, JIANG C B. Magnetic domain characterisation of high magnetic field treated FeGa single crystal [J]. Materials Research Innovations, 2014, 18(Suppl 4): 597-600.
- [18] BROOKS M, SUMMERS E, RESTORFF J B, et al. Behavior of magnetic field-annealed Galfenol steel [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(7): 7-11.

- [19] 刘永庆. Fe_{71.3}Ga_{28.7}合金的结构调控与性能研究[D]. 北京:钢铁研究总院,2019.
LIU Y Q. Structural control and properties of Fe_{71.3}Ga_{28.7} alloy [D]. Beijing: Central Iron & Steel Research Institute, 2019.
- [20] 韩志勇,陈文姬. Fe₈₃Ga₁₇合金应力作用下磁化机理的研究[J]. 中国民航大学学报,2008,26(2):18-20.
HAN Z Y, CHEN W J. Study on magnetization of Fe₈₃Ga₁₇ under effect of stress[J]. Journal of Civil Aviation University of China, 2008,26(2):18-20.
- [21] QIU F, JOVIĆEVIĆ-KLUG M, TIAN G, et al. Correlation of magnetic field and stress induced magnetic domain reorientation with Barkhausen noise[J]. Journal of Magnetism Magnetic Materials, 2021, 523: 234-243.
- [22] 潘贇,刘天成,李广敏,等. 张力退火感生各向异性对纳米晶合金磁性能的影响[J]. 材料研究学报,2020,34(10):753-760.
PAN Y, LIU T C, LI G M, et al. Effect of tension annealing induced-anisotropy on magnetic properties of nanocrystalline alloy [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34 (10) : 753-760.
- [23] XU S F, ZHANG H P, WANG W Q, et al. Improved magnetostriction in Fe₈₃Ga₁₇ alloy by tensile-stress annealing treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 469(1/2): 203-206.
- [24] 刘焕宇,许宇帆,叶家乐,等. 应力和晶粒组织对磁畴动态特性的影响[J]. 失效分析与预防,2022,17(4):247-253.
LIU H Y, XU Y F, YE J L, et al. Effect of stress and grain structures on dynamic properties of magnetic domains [J]. Failure Analysis and Prevention, 2022, 17(4): 247-253.
- [25] 丁雨田,周质光,胡勇,等. 定向凝固 Fe₈₃Ga₁₅Al₂合金的结构及磁致伸缩性能[J]. 兰州理工大学学报,2013,39(1):1-5.
DING Y T, ZHOU Z G, HU Y, et al. Structure and magnetostrictive properties of directionally solidified Fe₈₃Ga₁₅Al₂ alloy [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2013, 39(1): 1-5.
- [26] SUMMERS E M, LOGRASSO T A, WUN-FOGLE M. Magnetostriction of binary and ternary Fe-Ga alloys[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42: 9582-9594.
- [27] 高芳,蒋成保,刘敬华,等. 第三组元添加对 Fe-Ga 合金相组成和磁致伸缩性能的影响[J]. 金属学报,2007,43(7):683-687.
GAO F, JIANG C B, LIU J H, et al. Effect of the third component addition on phase composition and magnetostrictive properties of Fe-Ga alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(7): 683-687.
- [28] CLARK A E, RESTORFF J B, WUN-FOGLE M, et al. Magnetostriction of ternary Fe-Ga-X (X= C, V, Cr, Mn, Co, Rh) alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(9): 507-511.
- [29] NA S M, FLATAU A B. Deformation behavior and magnetostriction of polycrystalline Fe-Ga-X (X= B, C, Mn, Mo, Nb, NbC) alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103 (7) : 304-308.
- [30] 李晓岚. Fe-Ga 和 Fe-Ga-Co 合金的物理性能及磁致伸缩研究[D]. 南宁:广西大学,2017.
LI X L. Physical and magnetostrictive properties of Fe-Ga and Fe-Ga-Co alloys[D]. Nanning: Guangxi University, 2017.
- [31] DAI L, CULLEN J, WUTTIG M, et al. Magnetism, elasticity, and magnetostriction of Fe-Co-Ga alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(10): 8627-8629.
- [32] HUANG M, LOGRASSO T A, CLARK A E, et al. Effect of interstitial additions on magnetostriction in Fe-Ga alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(7): 314-318.
- [33] MENG C, JIANG C. Magnetostriction of a Fe₈₃Ga₁₇ single crystal slightly doped with Tb [J]. Scripta Materialia, 2016, 114: 9-12.
- [34] 龚沛,江丽萍,赵增祺,等. Fe₈₃Ga₁₇Tb_y合金组织结构及磁致伸缩性能[J]. 稀有金属材料与工程,2013,42(10): 2139-2143.
GONG P, JIANG L P, ZHAO Z Q, et al. Microstructure and magnetostrictive properties of Fe₈₃Ga₁₇Tb_y alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(10): 2139-2143.
- [35] GOLOVIN I S, BALAGUROV A M, PALACHEVA V V, et al. From metastable to stable structure: the way to construct functionality in Fe-27Ga alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 751: 364-369.
- [36] EMDADI A, PALACHEVA V V, CHEVERIKIN V V, et al. Structure and magnetic properties of Fe-Ga alloys doped by Tb [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 758: 214-223.
- [37] XING Q, DU Y, MCQUEENEY R J, et al. Structural investigations of Fe-Ga alloys: phase relations and magnetostrictive behavior [J]. Acta Materialia, 2008, 56(16): 4536-4546.
- [38] GOU J M, YANG T, QIAO R H, et al. Formation mechanism of tetragonal nanoprecipitates in Fe-Ga alloys that dominate the material's large magnetostriction [J]. Scripta Materialia, 2020, 185: 129-133.
- [39] GOU J M, YANG T, LIU X L, et al. Internal structure evolution of L1₂ variants in aged Fe-Ga alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 836: 155282-155289.
- [40] GOU J M, MA T Y, LIU X L, et al. Large and sensitive magnetostriction in ferromagnetic composites with nanodispersive precipitates [J]. NPG Asia Materials, 2021, 13(1): 6-19.
- [41] GUAN C, CHEN B, JIANG L, et al. Atomic-scale insights into ω-variants in Galfenol triggered by displacive-diffusive transformation [J]. Materials & Design, 2021, 205: 109745-109754.
- [42] GURUSWAMY S, SRISUKHUMBOWORNCHAI N, CLARK A E, et al. Strong, ductile, and low-field-magnetostrictive alloys based on Fe-Ga [J]. Scripta Materialia, 2000, 43 (3) : 239-244.
- [43] ZHANG J J, MA T Y, YAN M. Magnetic force microscopy study of heat-treated Fe₈₁Ga₁₉ with different cooling rates [J]. Physica B, 2010, 405 (15): 3129-3134.
- [44] CLARK A E, YOO J H, CULLEN J R, et al. Stress dependent magnetostriction in highly magnetostrictive Fe_{100-x}Ga_x, 20<x<30 [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(7): 913-917.
- [45] CLARK A E, HATHAWAY K B, WUN-FOGLE M, et al. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(10): 8621-8623.
- [46] XING Q, LOGRASSO T A. Magnetic domains in magnetostrictive Fe-Ga alloys [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93 (18) : 182501.
- [47] ZHANG J J, MA T Y, YAN M, et al. Anomalous phase transformation in magnetostrictive Fe₈₁Ga₁₉ alloy [J]. Journal of magne-

- tism and magnetic materials, 2010, 322(19):2882-2887.
- [48] MATSUSHITA M, MATSUSHIMA Y, ONO F, et al. Anomalous structural transformation and magnetism of Fe-Ga alloys[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(4):1154-1157.
- [49] LOGRASSO T A, SUMMERS E M. Detection and quantification of D0₃ chemical order in Fe-Ga alloys using high resolution X-ray diffraction[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 416(1/2):40-245.
- [50] CAO H, BAI F, LI J, et al. Structural studies of decomposition in Fe-x at. % Ga alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465(1):244-249.
- [51] 孙培原. Fe₇₅Ga₂₅合金的相变、微观结构及其磁学性能的研究[D]. 西安:西安理工大学, 2020.
SUN P Y. Investigation on the phase transformation, microstructure and magnetic properties of Fe₇₅Ga₂₅[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2020.
- [52] MA T Y, GOU J M, HU S, et al. Highly thermal-stable ferromagnetism by a natural composite [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1):13937-13946.
- [53] KHACHATURYAN A G, VIEHLAND D. Structurally heterogeneous model of extrinsic magnetostriction for Fe-Ga and similar magnetic alloys: part I decomposition and confined displacive transformation [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38:2308-2316.
- [54] GOU J M, MA T Y, QIAO R H, et al. Dynamic precipitation and the resultant magnetostriction enhancement in [001]-oriented Fe-Ga alloys[J]. *Acta Materialia*, 2021, 206:116631-116644.
- [55] ZHANG C, GOU J M, YANG J, et al. Nanoheterogeneity response in large-magnetostriction Fe-Ga alloys: an *in-situ* magnetic small-angle neutron scattering study [J]. *Acta Materialia*, 2022, 25: 117594-117607.
- [56] 赵雪婷, 柯于斌, 孙孟, 等. 时间分辨小角中子散射原位研究 Fe-Ga 合金纳米相结构的析出演化机制[C]//中国稀土学会 2022 学术年会第十四届稀土产业论坛摘要集. 包头:中国稀土行业协会, 2022.
ZHAO X T, KE Y B, SUN M, et al. *In situ* study of evolution mechanism of Fe-Ga alloy nanophase structure by time-resolved small Angle neutron scattering [C]// China Rare Earth Society 2022 Academic Annual Meeting, the 14th Rare Earth Industry Forum Summary Collection. Baotou: China Rare Earth Industry Association, 2022.
- [57] 鄢邵文. Fe-Ga 合金相结构调控及其对阻尼性能的影响机制研究[D]. 北京:钢铁研究总院, 2023.
YAN S W. Phase structure control of Fe-Ga alloy and its influence mechanism on damping performance [D]. Beijing: Central Iron & Steel Research Institute, 2023.
- [58] HE Y K, JIANG C B, WU W, et al. Giant heterogeneous magnetostriction in Fe-Ga alloys: effect of trace element doping [J]. *Acta Materialia*, 2016, 109:177-186.
- [59] 赵青, 李春和, 周寿增, 等. 热处理对<112>轴向取向 Tb-Dy-Fe 合金磁致伸缩压力效应的影响[J]. *矿物冶金与材料学报(英文版)*, 1996, 10(2):80-83.
ZHAO Q, LI C H, ZHOU S Z, et al. Influence of heat treatment on magnetostrictive pressure effect of <112> axial orientation Tb-Dy-Fe alloy [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials(English Edition)*, 1996, 10(2):80-83.
- [60] LIU T, LIU Y, WANG Q, et al. Microstructural, magnetic and magnetostrictive properties of Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95} prepared by solidification in a high magnetic field [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(12):125005-125010.
- [61] MA T Y, ZHANG C, ZHANG P, et al. Effect of magnetic annealing on magnetostrictive performance of a <110> oriented crystal Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95} [J]. *Journal of Magnetism Magnetic Materials*, 2010, 322(14):1889-1893.
- [62] 姚雄. 选区激光熔化制备磁致伸缩 Fe-Ga 合金及热处理工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2023.
YAO X. Research on the heat treatment process of magnetostrictive Fe-Ga alloys prepared by selective laser melting [D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [63] 邹虎. 稀土掺杂铁镓合金的激光快速成型与磁致伸缩性能研究[D]. 长沙:中南大学, 2023.
ZOU H. Magnetostrictive improvement in rare earth-doped Fe₈₁Ga₁₉ alloys manufactured by selective laser melting [D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [64] 张煜. FeGa 磁致伸缩合金的制备及 La、Ce 稀土掺杂研究[D]. 成都:西华大学, 2018.
ZHANG Y. Researches on preparation and LaCe-doping of FeGa magnetostrictive alloy [D]. Chengdu: Xihua University, 2018.
- [65] WU R, YANG Z, HONG J. First-principles determination of magnetic properties [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, 15(5):S587-S598.

基金项目:国家自然科学基金项目(12264024);甘肃省重点研发计划-工业类(22YF7GA156);甘肃省科技重大专项计划(23ZDGA01, 22ZD6GA008);兰州理工大学红柳一流学科建设基金资助项目(CGZH001)

收稿日期:2024-06-07; **修订日期:**2024-06-26

通讯作者:胡勇(1977—),男,教授,博士,研究方向为磁性功能材料及增材制造,联系地址:兰州市省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室(730050),E-mail:luthuyong@outlook.com

(本文责编:解 宏)