

Cu 对 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ 合金马氏体相变和磁性转变的影响

Influence of Cu on the Martensitic and Magnetic Properties of $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ Alloy

罗丰华, 卢 静, 陈明军, 孟康龙, 刘浪飞

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

LUO Feng-hua, LU Jing, CHEN Ming-jun, MENG Kang-long, LIU Lang-fei

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

摘要: 采用金相显微技术、DSC、VSM 方法, 研究了 Cu 含量 x ($x = 3, 5, 8$) 对 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ 合金马氏体相变和 Curie 点的影响。结果发现在 $x \leq 5\%$ 范围内, $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ 合金马氏体相变温度与 x 的关系成直线变化, x 每增加 1%, 马氏体相变温度降低约 44K; 其 Curie 点随 x 增加而缓慢下降, x 每增加 1%, Curie 点约降低 3.6K。与 L_{10} 马氏体结构的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 3, 5$) 合金相比, 具有 B2 结构的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$ 合金易磁化, 并且饱和磁化强度低。

关键词: Co-Ni-Al-Cu 合金; 马氏体相变; Curie 点

中图分类号: TG139.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)11-0037-04

Abstract: Co-Ni-Al alloy is a promising ferromagnetic shape memory alloy for its good workability. The influence of Cu concentration x ($x = 3, 5, 8$) on the martensitic transformation temperature and Curie point of $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ alloys were investigated by optical Metallography, DSC and VSM methods. The results show that martensitic transformation temperatures of $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ alloys decrease quickly with the increasing of Cu concentration x . In the range of $x \leq 5\%$, 1% Cu substitute Ni can decrease the martensitic transition temperature by 44K for alloys quenched from 1623K. Whereas the influence of x on Curie point isn't so strong, the decreasing in Curie point is only 3.6K for 1% increasing of Cu element. Comparing to $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 3, 5$) alloys with L_{10} martensitic crystal structure, $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$ with B2 crystal structure is easy to be magnetized and has the lowest magnetization saturation.

Key words: Co-Ni-Al-Cu alloy; martensitic transformation; Curie point

磁控形状记忆合金(FSMA)是20世纪末期发展起来的具有响应频率高、应变幅度大等优良特性的新一代驱动器和传感器材料。 β 基Co-Ni-Al铁磁性形状记忆合金由于具有良好的冷热加工性能而受到很多关注^[1,2]。 β 相Ni-Al, Ni-Co-Al合金具有 $\text{B2} \rightarrow \text{L}_{10}$ 马氏体相变^[3-6], 通过添加Co元素形成磁矩、提高合金的Curie点, 当Curie点高于合金马氏体相变温度时, 就有可能由磁场诱发马氏体相变而形成铁磁性形状记忆合金, 并且Co-Ni-Al合金也是优良的传统形状记忆合金^[7,8]和高弹性模量阻尼材料^[9,10]。目前这种合金在磁场作用下只有0.06%的形状变化^[11], 而 Ni_2MnGa 合金可获得6%的巨大磁致应变^[12]。为了获得大磁致应变Co-Ni-Al合金, 通过添加第4组元来调整该合金体系的相变和磁性特征是一种值得尝试的办法^[13,14]。Cu-Ni-Al, Cu-Mn-Al合金都具有马氏体相

变, 是一类重要的形状记忆合金^[15,16]。本研究首次尝试在 β 基Co-Ni-Al合金的基础上添加合金元素Cu, 用DSC和VSM方法初步探索Cu元素代替Ni元素对Co-Ni-Al合金马氏体相变、Curie点和磁化强度等方面的影响。

1 材料准备与实验方法

在氩气保护气氛下, 采用电弧熔炼炉由高纯金属原料熔炼制取4种名义成分(原子分数/%)的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 3, 5, 8$)合金。熔炼时, 每个合金反复翻转熔炼5次, 以确保成分均匀。由水冷铜模铸造质量约为30g的纽扣状坯料。将坯料密封在玻璃管中, 充以少量氩气, 在1623K均匀化24h后在空气中冷却。再切成小块, 重新密封在石英玻璃管中, 在

1623K 保温 2h 后冷水淬火(WQ)。

用 Nikon Epiphoto 200 型金相显微镜进行显微组织观察分析; 用 Seiko Exstar DSC6200 型示差热分析(DSC) 仪器测定马氏体转变温度, 测定时温度变化速度为 10K/min, 连续测定得到降温过程马氏体相变开始温度 M_s , 马氏体相变终了温度 M_f , 升温过程中逆相变开始温度 A_s 和逆相变终了温度 A_f 。

采用 Toei VSM-5 振动样品磁强计(VSM) 测定试样的磁化强度 M 和温度 T 的关系曲线, 获得铁磁性转变 Curie 点 T_c 。测定时外磁场强度为 $4 \times 10^4 \text{ Am}^{-1}$, 用液氮冷却试样后测定温度范围约 90~ 473K, 升温速度为 2K/min。VSM 测定时采用 DSC 测定完成后的样品, 以保证实验结果的可比性。

2 实验结果与分析

$\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ 合金马氏体相变温度由 DSC 的测定, 图 1 为 1623K 淬火的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{26}\text{Cu}_3$ 合金的 DSC 曲线。 M_s, M_f, A_s 和 A_f 由标准 DSC 方法得出, 并用箭头在图 1 中大致标出。

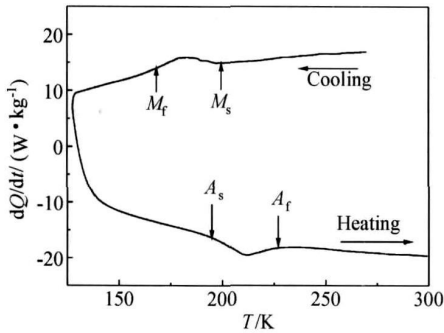


图 1 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{26}\text{Cu}_3$ 合金 1623K 淬火后的 DSC 曲线
Fig 1 DSC curve of $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{26}\text{Cu}_3$ alloy quenched from 1623K

从图 1 可以看到, $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{26}\text{Cu}_3$ 合金的 DSC 曲线在冷却过程中出现放热峰, 而在升温过程中出现吸热峰, 分别对应于马氏体相变和逆马氏体相变, 都发生在室温以下。同样的方法测定了 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ 合金的相变温度, 测定的 M_s, M_f, A_s 和 A_f 列于表 1 中。

随着 Cu 含量提高, 如 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{26}\text{Cu}_5$ 和 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$ 合金, 在 80~ 500K 范围内 DSC 曲线上没有出现明显的放热和吸热峰, 无法用 DSC 方法确定它们的马氏体相变温度。

图 2 为 1623K 淬火 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ 合金的热磁 $M-T$ 曲线温度, Curie 点(T_c) 为磁化强度对温度微分($\partial M/\partial T$) 与温度 T 的关系曲线, 即 $\partial M/\partial T-T$ 曲线最低值所对应的温度, 对应于图 2 中升温过程 M 值迅

表 1 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ 合金的马氏体相变温度和 Curie 点
Table 1 Martensitic transformation temperatures and Curie points of $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ alloys

Alloy	Transformation temperature/K				
	M_s	M_f	A_s	A_f	T_c
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$	352	316	335	370	413
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_{31}\text{Al}_{26}\text{Cu}_2$	200	166	196	228	400
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{26}\text{Cu}_5$			113	152	395
$\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$					309

速下降阶段拐点温度, 在图 2 中用箭头标出了 4 种合金的 T_c 温度, 详细的 T_c 结果也列于表 1 中。

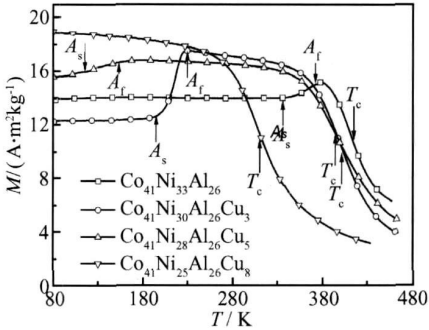


图 2 1623K 淬火的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ 合金升温热磁($M-T$) 曲线
Fig 2 Thermomagnetization curves ($M-T$) of $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ alloys quenched from 1623K

$M-T$ 曲线具有一定的判定马氏体相变的作用, 如图 2 所示 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ 和 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{26}\text{Cu}_3$ 合金的 $M-T$ 曲线随 T 的升高, M 有一个升高的过程, 对应于逆马氏体相变开始温度 A_s 和结束温度 A_f , 并在图 2 中用箭头标出。与表 1 相比较, 其 A_s 和 A_f 的值与 DSC 测定的结果基本上是一致的。

在不发生相变和磁性转变的情况下, 在合金的 $M-T$ 曲线, 随 T 的升高 M 略有下降。该过程与合金的磁化强度随温度升高而降低有关。但在 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{26}\text{Cu}_5$ 合金的 $M-T$ 曲线, 在 80~ 150K 存在明显的 M 随 T 升高的现象。马氏体相变温度的变化与平均总 d 电子浓度 e/a 成单调变化关系^[17]。由于 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{26}\text{Cu}_3$ 合金的马氏体相变温度比 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ 合金低, 而 Cu 含量的单调变化也只是单调改变合金的 e/a 值, 可推断 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{26}\text{Cu}_5$ 合金的马氏体相变温度比 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{26}\text{Cu}_3$ 合金更低。因此发生在 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{26}\text{Cu}_5$ 合金 $M-T$ 曲线上的 M 增高的现象可能对应于逆马氏体相变, 即对应 A_s 和 A_f 的值分别为 113K 和 152K, 将该结果也列于表 1 中。 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$ 合金的 $M-T$ 曲线上, 除了发生顺磁转变外, M 的变化趋势没有其他突变。

合金从 1623K 淬火后的金相组织见图 3。从图 3 可以看到, 4 种合金都处于 $\beta + \gamma$ 双相区, $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ 合金从 1623K 淬火基体相为马氏体组织^[2, 6, 18], 用 β 表示。其他三种合金都没有观察到马氏体孪晶组

织, 其中 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{26}\text{Cu}_3$ 和 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{26}\text{Cu}_5$ 合金的金相组织基本上相同, 而 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$ 合金出现了熔化组织, 说明 Cu 代替 Ni 降低了合金的熔化温度。

从图 2 还可以看出, 4 种合金发生铁磁性转变后,

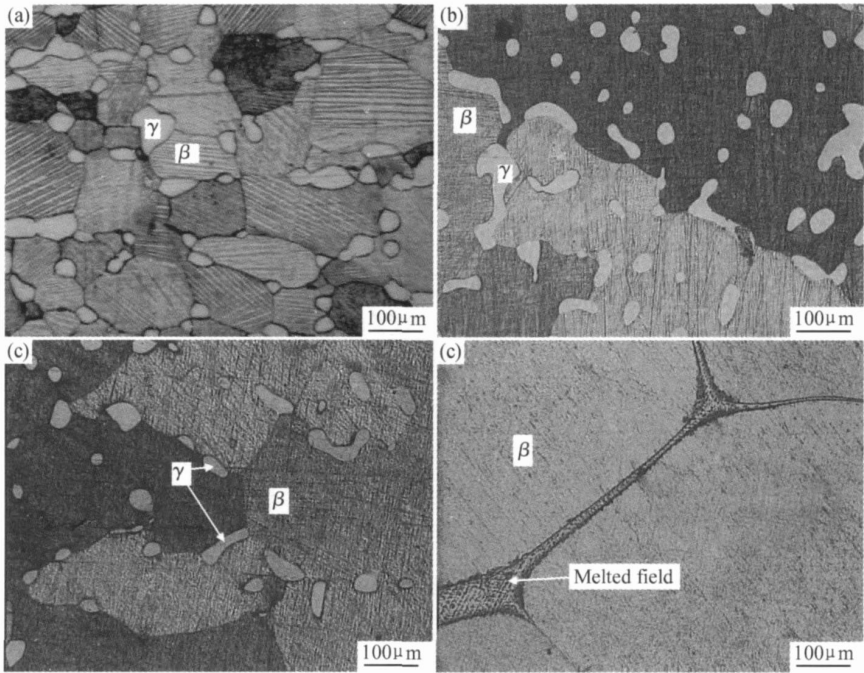


图 3 不同合金淬火后的金相照片

(a) $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}\text{Cu}_5$; (b) $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{26}\text{Cu}_3$; (c) $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{26}\text{Cu}_5$; (d) $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$

Fig 3 Metallography pictures of alloys quenched from 1623K

(a) $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}\text{Cu}_5$; (b) $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{26}\text{Cu}_3$; (c) $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{28}\text{Al}_{26}\text{Cu}_5$; (d) $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$

磁化强度 M 迅速降低, 但并不趋向于零, 表明合金中还有 Curie 点更高的铁磁性 γ 相存在, 符合金相观察的结果。不过, 剩余的磁化强度 M 随着 Cu 含量 x 的增大而减少, 表明 Cu 含量增加可能使合金中的 γ 相的体积分数减少, 图 3 的金相照片也能说明这一点。

将表 1 的马氏体相变温度和 Curie 点结果绘制成与 Cu 含量的关系曲线, 如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 在 $x \leq 5\%$ 范围内, 马氏体相变温度和 Curie 点与 x 的关系基本上成直线变化, 马氏体相变温度迅速降低而 Curie 点的变化缓慢, x 每增加 1%, 马氏体相变温度降低约 44K, 而 Curie 点只降低 3.6K。

用平均总 d 电子浓度 e/a 的变化来解释马氏体相变温度的变化^[17]。Co, Ni, Al 的总 d 电子数 (e/a) 电子数分别为 9, 10, 3, Cu 原子由于 3d 电子层已满, 因此其 d 电子数只能按 $e = 1$ 来计算, 这样以 Cu 代替 Ni 元素, 必然使合金的 e/a 减少。由于马氏体相变温度与 e/a 成正比关系^[18], 因此合金的马氏体转变温度随 Cu 含量的增加而降低。

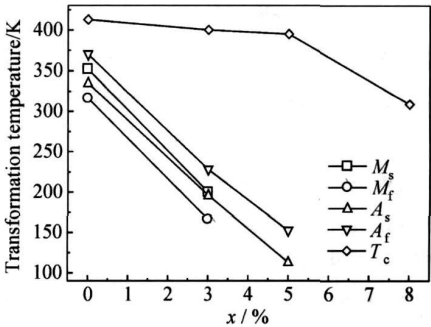


图 4 1623K 淬火 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ 合金马氏体相变温度和 Curie 点与 x 的关系

Fig 4 Relationships of martensitic transformation temperatures and Curie points to x of $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ alloys quenched from 1623K

从图 4 可以看到, 合金的 Curie 点随 Cu 含量增加略有降低, 但 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$ 合金降低较快, 可能与合金的部分熔化现象有关^[13, 14, 19]。

图 5 为 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ 合金在 80K 测定时的磁滞回线 ($M-H$ 曲线)。从 DSC 和 $M-T$ 曲线的结果

来看, $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 3, 5$) 3 种合金在 80K 时处于马氏体 (L_{10} 结构) 状态, 而 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$ 合金处于母相 (B_2 结构) 状态。从 $M-H$ 曲线来看, 两种晶体状态的磁化曲线有明显的区别, 与 B_2 结构的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$ 合金相比, L_{10} 状态的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 3, 5$) 3 种合金磁化起始阶段 (外磁场强度 H 从 0 开始增加的过程) $M-H$ 曲线的斜率较小, 但是饱和磁化强度 I_s 明显要高。

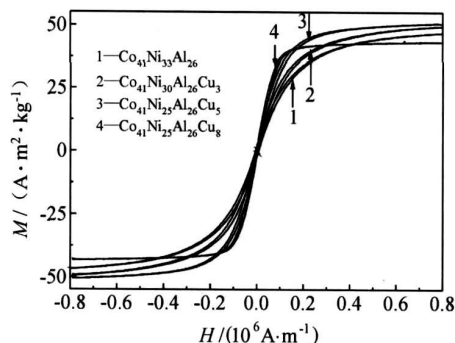


图 5 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ 合金 80K 时的磁滞回线 ($M-H$)

Fig 5 Magnetization ($M-H$) curves of $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ alloy at 80K

$M-H$ 曲线磁化起始阶段的斜率代表磁化的难易程度, 斜率小, 达到饱和磁化强度 I_s 所需要的外磁场强度大, 需要消耗的磁化能大, 因此难以磁化。图 5 中 B_2 结构的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$ 合金 $M-H$ 曲线磁化起始阶段斜率最大, 表明其最容易磁化。图 2 中 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 3, 5$) 3 种合金的 $M-T$ 曲线在逆马氏体相变时出现 M 升高的现象, 就是由于 B_2 结构比 L_{10} 结构更容易磁化的原因。 $M-T$ 曲线测定时采用了较低的外磁场强度 (只有 $4 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$), 磁化强度 M 的大小受磁化难易程度的影响, 因此从难磁化的马氏体相转变为易磁化的母相合金时, 磁化强度 M 增加。磁化难度增加意味着达到同样磁化强度时需要消耗的磁化能增加, 也表明合金具有更高的磁晶各向异性, 也就是说 L_{10} 具有比 B_2 结构更高的磁晶各向异性^[20]。

从图 5 可以看到, 处于 L_{10} 状态的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 3, 5$) 3 种合金比 B_2 结构的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$ 合金的饱和磁化强度 I_s 明显要高, 这是由于马氏体相的结构有序度要比母相高, 而合金的结构有序度提高会增加合金的 Curie 点和 I_s 。

$\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 3, 5$) 3 种合金的饱和磁化强度 I_s 随着 Cu 含量 x 的增加而提高, 但是 $M-T$ 的结果表明 Curie 点随 x 的增加而缓慢降低。由于一般情况下饱和磁化强度提高会提高合金的 Curie 点,

$\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 3, 5$) 合金的 I_s 和 Curie 点的结果有相违背。由于 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 3, 5$) 合金为 $\beta + \gamma$ 双相合金, 铁磁性 γ 相也为饱和磁化强度起作用。由于 $M-T$ 曲线表明 Cu 含量增加使合金中的 γ 相的体积分数减少, 如果 γ 相的 I_s 低于 β 相的 I_s , 那么随着 Cu 含量的增加, 合金中 β 相的体积分数增加, 因此可以造成合金的饱和磁化强度 I_s 增加。

3 结论

(1) 在 $x \leq 5\%$ 范围内, $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ 合金马氏体相变温度与 x 的关系成直线变化, 马氏体相变温度随 x 增加而迅速降低, x 每增加 1%, 马氏体相变温度降低约 44K。

(2) 在 $x \leq 5\%$ 范围内, $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ 合金 Curie 点随 x 增加而缓慢下降, x 每增加 1%, Curie 点约降低 3.6K。

(3) 与 L_{10} 马氏体结构的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33-x}\text{Al}_{26}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 3, 5$) 合金相比, 具有 B_2 结构的 $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{26}\text{Cu}_8$ 合金易磁化, 并且饱和磁化强度低。

参考文献

- [1] OIKAWA K, WULFF L, IJIMA T, et al. Promising ferromagnetic Ni-Cu-Al shape memory alloy system[J]. Appl Phys Lett, 2001, 79: 3290-3292.
- [2] OIKAWA K, OTA T, GEJIMA F, et al. Phase equilibria and phase transformations in new B_2 -type ferromagnetic shape memory alloys of Co-Ni-Ga and Co-Ni-Al systems[J]. Mater Trans JIM, 2001, 42: 2472-2480.
- [3] ENAMI K AND NENNO S. Memory effect in Ni-36.8At. pct Al martensite[J]. Metall Trans, 1971, 2: 1487-1490.
- [4] SCHRYVERS D. Martensitic and related transformation in Ni-Al alloys[J]. J De Phys IV (Colloque), 1995, 5(C2): 225-234.
- [5] LITVINOV V S, ARKHANGEL'SKAYA A A. Martensitic transformation in β alloy of Ni-Cu-Al[J]. Phys Met Metall, 1978, 44(4): 131-137.
- [6] KAINUMA R, LSE M, JIA C C, et al. Phase equilibria and microstructural control in the Ni-Cu-Al system[J]. Intermetallics, 1996, 4: S151-158.
- [7] KARACA H E, KARAMAN I, LAGODAS D C, et al. Recoverable stress-induced martensitic transformation in a ferromagnetic CoNiAl alloy[J]. Scr Mater, 2003, 49: 831-836.
- [8] TANAKA Y, OHMORI T, OIKAWA K, et al. Ferromagnetic Co-Ni-Al shape memory alloys with $\beta + \gamma$ two-phase structure[J]. Mater Trans JIM, 2004, 45: 427-430.
- [9] 罗丰华, 陈嘉璐, OIKAWA K, et al. $\text{Ni}_{40.5}\text{Co}_{32.5}\text{Al}_{27}$ 合金冷轧带材阻尼与相变、组织的关系[J]. 机械工程材料, 2006, 30(7): 37-40, 65.

蚀性能。当 Zn-Mg 合金镀层镁含量在 3% 时, 镀层腐蚀产物中出现了 MgO , 与低含量镁的 Zn-Mg 合金镀层腐蚀产物构成致密氧化保护膜不同, MgO 是一种疏松的氧化膜, 其致密系数 $\alpha = 0.79$, 这种表面膜不能有效阻碍腐蚀介质通过, 无法阻止腐蚀过程的进一步延伸^[7]。

3 结论

(1) 纯锌镀层的晶粒比较粗大, 加入镁金属后, Zn-Mg 合金镀层的合金组织发生很大变化, 随着镁金属含量的不断增加, 金属晶粒明显细化, 组织结构趋于均匀。但在含量增至 2.5% 时, 晶界上出现了大量镁的偏析, 在镁含量增加至 3% 时, 这样镁在晶界上的偏析更加严重, 并在形貌上表现出显著不同的特点, 电子探针分析结果也证实该现象。从腐蚀理论角度上分析, 这种镁的偏析可形成其对应的阴极保护, 而以镁为主要成分的氧化膜疏松多孔、无法阻碍腐蚀介质的通过, 不能形成有效膜保护。

(2) 纯锌镀层和 Zn-Mg 合金镀层在 Na_2SO_4 溶液中的白色腐蚀产物均有碱式硫酸锌和 ZnO 存在。Zn-Mg 合金镀层随着镁含量的增加, 整个谱线中衍射基线逐渐升高, 衍射峰逐渐变宽, 说明腐蚀产物中的非晶态物质含量逐渐增加。这种非晶态物质的增加, 电极反应(腐蚀氧化还原反应)受到强烈抑制, 表现出优越的高抗腐蚀性能。当 Zn-Mg 合金镀层镁含量在 3% 时, 镀层腐蚀产物中出现了 MgO , 与低含量镁的 Zn-Mg 合金镀层腐蚀产物构成致密氧化保护膜不同, MgO 是一种疏松的氧化膜, 其致密系数 $\alpha = 0.79$, 这

种表面膜不能有效阻碍腐蚀介质通过, 无法阻止腐蚀过程的进一步延伸。

参考文献

- [1] FORMMANN K M, PARAMONOV V A. Vertical-a new process for the hot dip coating of steel sheet [A]. The Use and Manufacture of Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steel Products into 21ST Century [C]. Chicago: The Iron and Steel Society, 1995: 189-192.
- [2] BLUNIS T, NOTIS M R, MARDER A R. Nucleation characteristics and microstructure in off eutectic Al-Zn alloy [J]. Acta Metall Mater, 1995, 43(5): 1775-1782.
- [3] 张长桥, 魏云鹤, 秦敬玉, 等. 热浸镀过程上浮熔渣形核期原子团簇研究 [J]. 中国科学 B 辑, 2004, 34(4): 329-333.
- [4] 张长桥, 吴佑实, 方梅仙, 等. Zn-5% Al 热浸镀层非晶合金形成机理初探 [J]. 科学通报, 1997, 42(18): 2008-2012.
- [5] SVEN BELFRAGE, PETER OSTOM. Hot dip galvanizing in a Zinc containing 0.15% nickel [A]. Proc 15th Inter Galva Conf [C]. Rome: 1988.
- [6] 主沉浮, 魏云鹤, 于萍, 等. Galvalume 在不同介质中的腐蚀产物的形貌和成分分析对比及其对耐蚀性能的影响 [J]. 材料工程, 2003, (8): 20-22.
- [7] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.

基金项目: 国家重大科技成果推广项目计划(批准号: 96010208A)

收稿日期: 2007-06-05; 修订日期: 2007-07-20

作者简介: 于萍(1963-), 女, 副教授, 主要从事金属耐蚀理论与材料研究方向, 联系地址: 山东省济南市经十路 73 号, 山东大学南校区化学与化工学院(250061)。E-mail: zhangchiao@sdu.edu.cn

(上接第 40 页)

- [10] 罗丰华, 陈嘉砚, 刘浪飞, 等. $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ 合金冷轧带材相变和阻尼能力 [J]. 材料开发与应用, 2006, 27(2): 9-13, 23.
- [11] MORITO H, FUJITA A, FUKAMICHI K, et al. Magnetocrystalline anisotropy in single-crystal Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory alloy [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(9): 1657-1659.
- [12] SOZINOV A, LIKHACHEV A A, LANSKA N, et al. Giant magnetic field induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(10): 1746-1748.
- [13] 罗丰华, OIKAWA K, ISHIDA K. $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{32}\text{Al}_{27}\text{Si}_x$ 合金的马氏体相变和磁性转变 [J]. 金属学报, 2005, 41(7): 680-684.
- [14] 徐国富, 尹志民, 罗丰华, 等. Ga 对 β 基 Co-Ni-Al 合金铁磁性形状记忆合金马氏体和磁性转变的影响 [J]. 中南大学学报, 2006, 37(4): 635-640.
- [15] SUTOU Y, OMORI T, WANG J J, et al. Characteristics of Cu-Al-Mn -based shape memory alloys and their applications [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 378: 278-282.
- [16] COVAREL G, PELOSIN V, RIVIERE A. Influence of annealing on CuAlNi martensite studied by internal friction [J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 319-324.

- [17] WUTTIG M, LIU L H, TSUCHIYA K, et al. Occurrence of ferromagnetic shape memory alloys [J]. J Appl Phys, 2000, 87(9): 4707-4711.
- [18] 罗丰华, 陈康华, OIKAWA K, et al. $\text{Co}_{41}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{26}$ 合金的再结晶、马氏体相变和铁磁特性 [J]. 金属热处理, 2005, 30(9): 1-5.
- [19] 罗丰华, 陈嘉砚, OIKAWA K, et al. Sb 对 $\beta + \gamma$ 双相 Co-Ni-Al 合金的相变和磁性的影响 [J]. 金属学报, 2006, 42(8): 785-791.
- [20] FUJITA A, MORITO H, KUDO T, et al. Magnetocrystalline anisotropy in a single-variant Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory alloy [J]. Mater Trans JIM, 2003, 44: 2180-2183.

收稿日期: 2006-10-20; 修订日期: 2007-05-31

作者简介: 罗丰华(1969-), 男, 教授, 工学博士, 主攻金属材料, 联系地址: 中南大学粉末冶金研究院(410083)。E-mail: fenghualuo@mail.csu.edu.cn