

533 轴向取向稀土超磁致伸缩合金棒的制备与性能

Preparation and Properties of Rare Earth-iron
Giant Magnetostrictive Material with 533
Axial Alignment

江民红, 顾正飞, 成 钢, 成 钧, 赵家城

(桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系, 广西 桂林 541004)

JIANg Min-hong, GU Zheng-fei, CHENG Gang, CHENG Jun, ZHAO Jia-cheng

(Department of Information Material Science and

Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

摘要: 利用非自耗真空电弧熔炼炉, 通过恰当控制熔炼温度和热流方向, 成功生长了具有 533 轴向取向的多晶稀土-铁系超磁致伸缩合金棒材。对其磁致伸缩性能测试结果表明, 所制备的棒材具有较高的磁致伸缩应变, 在 0 MPa 压应力、400 kA m⁻¹ 的磁场下, 其轴向饱和磁致伸缩系数 λ_s 达 1045 10⁻⁶, 饱和磁致伸缩系数 λ_s 为 856 10⁻⁶。X 射线衍射结果表明, 该材料在轴向主要有 (533) 强衍射峰, 同时还具有 (311), (110) 等弱峰; 径向则有 (110), (220), (311), (511) 等衍射峰, 但各峰强度均很弱, 证明该方向上的取向性不如轴向。另外, 本实验还对超磁致伸缩材料的磁滞回线进行了测试分析。

关键词: 磁致伸缩; 533 取向; 材料制备; 磁滞回线

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)04-0005-03

Abstract: Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ alloys with 533 axial alignment were prepared by an electric arc melting-directional solidification technique and controlling melting temperature and heat flux orientation. The results shows that Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ alloys have a higher magnetostriction, and the magnetostriction and λ_s arrive 1045 10⁻⁶, 856 10⁻⁶ respectively under 0 MPa stress and 400 kA m⁻¹ magnetic field. X-rays diffraction shows that there is (533) strongest peak for the axial orientation of alloy rod with (311), (110) weak peaks, and there are (110), (220), (311), (511) peaks which are all weaker for the transverse-cross orientation. Moreover, the hysteresis loop of the alloy was also tested and discussed.

Key words: magnetostriction; 533 axial alignment; material preparation; hysteresis loop

稀土超磁致伸缩材料(GMM)因其特性具有诸多优点, 而引起了国内外科技界的高度重视。国内对此展开了广泛的研究, 分别采用单晶提拉法^[1]、区域熔炼法^[2]、丘克拉尔斯基法^[3]等定向凝固方法制备, 均达到了很高的磁致伸缩性能。本工作曾介绍一种电弧熔炼-定向凝固的方法, 获得了双向定向磁致伸缩棒, 并研究了该材料的压应力效应及逆磁致伸缩效应^[4,5], 在保证较高磁致伸缩性能的条件下, 大大简化了制备工艺, 降低了生产成本。本工作通过改进制备工艺和控制工艺参数, 获得了轴向为 533 取向、径向主要为 110 生长的稀土超磁致伸缩合金棒, 该材料同时具有较高的磁致伸缩性能。

1 实验方法

采用纯度为 99.95% (质量分数/%, 下同) Dy 和 Tb, 99.99% 纯 Fe 为原料, 按 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ 配料(考虑稀土烧损, Dy, Tb 各多加 5%)。将配好的料置于真空非自耗电弧炉中充氩熔炼, 充氩前熔炼室内真空被抽至 6 10⁻³ Pa, 充氩后气压为 2.0 Pa。翻熔 3 遍后用顶铸法在铜模中浇铸成 6 mm 圆柱体铸件。采用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 用 JSM-5610LV 扫描电子显微镜观察组织形貌, 用 TG328A 型分析天平测量密度, 用电阻应变片技术测量样品的饱和磁致伸缩系数 λ_s , 样品的轴向平行于磁场方向时

测得伸缩系数记为 λ , 垂直于磁场方向时记为 λ_{\perp} , λ 按式 $\lambda = 2/3(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})$ 计算; 用 TYU-2000 型磁性材料自动测量装置测量材料的磁滞回线。

2 结果及讨论

图 1 是合金样品纵、横截面显微组织的 SEM 图。由图 1a, b 可知, 所研制的稀土磁致伸缩合金样品的组织主要是由基体相和晶界组成, 基体相是面心立方结构的 RF_{e_2} 化合物, 为粗大的柱状晶, 晶界相主要是富稀土相。从图 1b 还可看出, 径向截面显示为柱状晶

组织, 其形状为长条状, 且呈现较明显的择优取向排列, 而图 1a 所示的横向截面组织呈等轴晶, 与纵截面的柱状晶组织相对应。结合 X 射线衍射可知, 这些柱状晶不仅在轴向是择优取向, 而且在径向也存在一定的择优取向。这是由于用水冷铜模浇铸, 又采用了较高的浇注温度, 使熔体有很大的温度梯度, 通过控制热流方向, 从而取得快速定向凝固的效果, 这有利于柱状晶定向生长, 又由于熔体温度高, 使小晶粒重熔减少了非自发形核的作用, 故等轴晶区缩小而柱状晶区充分扩展。随后的 X 射线衍射试验证实了这一推断。

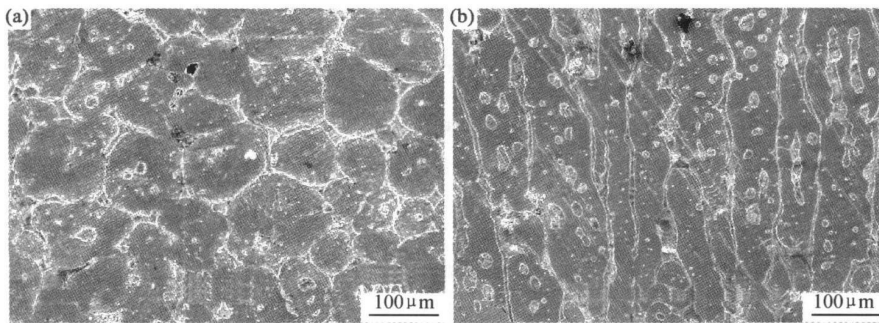


图 1 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 合金棒金相组织 SEM 图片

(a) 横截面; (b) 纵截面

Fig 1 The microstructure of $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ alloy rod

(a) the transverse cross-section; (b) the longitude cross-section

图 2 分别为合金粉末试样及棒状试样纵、横截面的 X 射线衍射比较图谱。由图 2 可知, 该材料在轴向具有 (533) 强衍射峰, 只存在 (311), (110) 等微弱衍射峰; 径向则有 (110), (220), (311), (511) 等衍射峰, 除 (110), (220) 峰较明显外 (但仍远小于轴向的 (533) 峰, 其余各峰强度均很弱。这表明本工艺所制备的超致伸缩合金棒在轴向存在优异的 533 择优取向, 在径向, 晶粒沿 220 方向的生长也存在一定的优势。

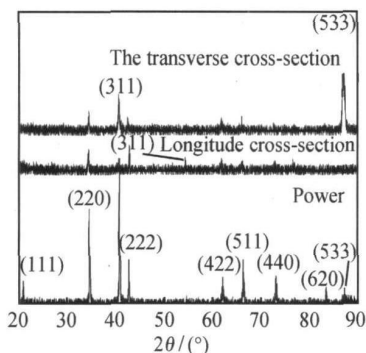


图 2 合金粉末与棒状试样的纵、横截面 X 射线衍射图谱

Fig 2 X-ray diffraction patterns of alloy powders and rod

根据 M H Mueller 修正的 Harris 方法^[6], 可用试样某晶面法向上的轴密度参量 P_{HKL} 来粗略衡量晶体在该方向上的取向程度, 计算 P_{HKL} 的公式^[6]如下:

$$P_{\text{HKL}} = \frac{I_{\text{HKL}}}{I_{\text{guide sample HKL}}} \left/ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_{\text{HKL}_i}}{I_{\text{guide sample HKL}_i}} \right. \quad (1)$$

式中: I_{HKL} , $I_{\text{guide sample HKL}}$ 分别为试样与标样在 (HKL) 方向上的衍射峰强度; n 为计算时所取衍射峰条数。经计算可得轴向 XRD 衍射图谱中 $P_{533} = 7.97$, 径向 XRD 衍射图谱中 P_{110} , P_{111} 分别为 1.11, 2.92, 由此说明样品在轴向具有良好的 533 择优取向, 即轴向具有较强的 (533) 结构。

图 3 为 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 合金棒在平行其轴向的外磁场下测得的磁致伸缩系数 (λ) 与外磁场强度 (H) 的关系曲线。由图 3 可知, 当磁场强度约小于 80 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, λ 随 H 增加缓慢增大; 在磁场强度大于 80 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 后, λ 增加较快, 当磁场强度趋于 400 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, λ 趋于饱和; 当磁场强度约为 400 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, $\lambda = 1045 \times 10^{-6}$, 具有较高的磁致伸缩性能。

533 轴向取稀土超磁致伸缩材料在较高的外磁场下具有高磁致伸缩应变的原因可能与材料具有良好的取

向、定向生长的大晶粒及磁矩转动有关。

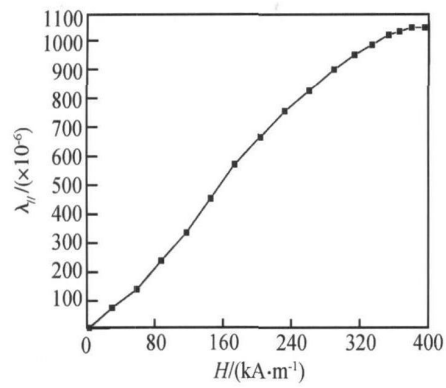


图3 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂合金棒试样的 λ_H与 H 的关系曲线
g 3 The dependence of λ_H of Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ alloy rod on H

从晶体学角度看, 533 与 110 , 111 , 211 的夹角分别为 79 76, 76 16, 70 94, 67 12 。合金的易磁化方向为 111 , 其次为 110 , 211 , 533 与易磁化方向的夹角接近 90o, 因此较难以磁化, 在较低磁场下磁矩难以转动至外磁化方向的轴向, 因此材料的磁致伸缩系数小且增加缓慢, 但当磁场增大到一定程度后, 磁化能足以克服磁矩偏转的能量势垒, 而使更多的磁矩转动至外磁化方向, 因此材料在较高的外磁场下具有高磁致伸缩应变。同时, 由 110 , 111 与 533 方向并不恰好垂直, 而是相差十几度角, 因此当材料的轴向有着良好的 533 取向时, 110 , 111 方向与材料径向则存在一定的偏差, 因此在 XRD 衍射图谱上, 材料的轴向 533 峰显得非常强烈, 而径向 110 , 111 峰则相对较弱。表 1 列出了本实验获得的 533 轴向取向与曾经制得的 110 , 211 , 311 轴向取向的超磁致伸缩材料的磁致伸缩系数及制备条件。

表 1 不同晶体取向样品的磁致伸缩系数
Table 1 Magnetostriction of crystals with different alignment

Prefered orientation (axial)	Preparation condition (crystals status)	s/10 ⁻⁶ (400 kA m ⁻¹)	Reference
110	Vacuum arc furnace (as-cast)	1190	[7]
	Vacuum arc furnace (annealed)	1011	[8]
211	Vacuum arc furnace (as-cast)	993	[5]
311	Horizontal furnace (as-cast)	1540 (80 kA m ⁻¹)	[9]
533	Vacuum arc furnace (as-cast)	856	This paper

图 4 为 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ 合金棒试样的磁滞回线。由图 4 可知, Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ 合金属于典型的软磁材料, 其剩磁 B_r 为 0.1925T, 矫顽力 H_{cb} 为 3.452 kA m⁻¹, 最大磁能积 BH_m 为 0.2675 kJ m⁻³。由于剩磁小, 矫顽力低, 为软磁材料, 因此其充磁、退磁均有容易, 响应快, 可广泛用于作动器, 换能器及传感器领域。

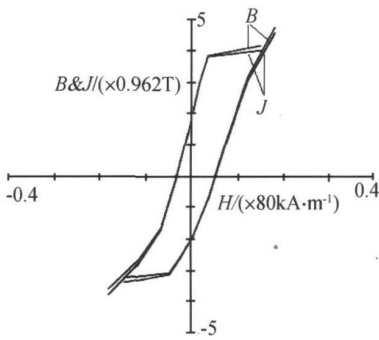


图 4 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂合金棒试样的磁滞回线
Fig 4 The hysteresis loop of Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ alloy rod

3 结论

- (1) 采用真空非自耗电弧熔炼炉, 通过恰当控制熔炼温度和热流方向, 成功生长了具有 533 轴向取向的多晶稀土-铁系超磁致伸缩合金棒材。经计算可得 533 方向的轴密度 P₅₃₃ = 7.97。
- (2) 材料的 λ_H 随 H 增加缓慢增大, 当磁场强度趋于 400 kA m⁻¹ 时, λ_H 趋于饱和; 当磁场强度约为 400 kA m⁻¹ 时, λ_H = 1045 × 10⁻⁶, 饱和磁致伸缩系数 s 为 856 × 10⁻⁶, 具有较高的磁致伸缩性能。533 轴向取向稀土超磁致伸缩材料在较高的磁场下具有高磁致伸缩应变的原因可能与材料具有良好取向、定向生长的大晶粒及磁矩转动有关。

(3) 从晶体学角度看, 533 与 110 , 111 , 211 的夹角分别为 79 76, 76 16, 70 94, 67 12 , 与易磁化方向的夹角接近 90 , 为难磁化方向, 在较低磁场下, 材料的磁致伸缩系数小且增加缓慢, 但当磁场增大到一定程度后, 材料则具有高磁致伸缩应变。

(4) 所制备的 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ 合金的剩磁 B_r 为 0.1925T, 矫顽力 H_{cb} 为 3.452 kA m⁻¹, 最大磁能积 BH_m 为 0.2675 kJ m⁻³, 属于典型的软磁材料。

参考文献

[1] 王昌, 李强, 李银祥, 等 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95} 单晶的应用研究[J] 武汉理工大学学报, 2002, 24(2): 1- 4.

- [2] TAKEYAMA M, LIU C T. Microstructure and mechanical properties of Laves-phase alloys based on Cr₂Nb[J]. Materials Science and Engineering, 1991, A132: 61– 66.
- [3] BRADY M P, TORTORELLI P F, WALKER L R. Water vapor and oxygen/ sulfur impurity effects on oxidation and nitridation in single- and two- phase Cr– Nb alloys[J]. Oxidation of Metals, 2002, 58(3– 4): 297– 318.
- [4] KIM W Y, TAKASUGI T. Laves phase fields in Cr– Zr– Nb and Cr– Zr– Hf alloy systems[J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 559– 563.
- [5] DAVIDSON D L, CHAN K S, ANTON D L. The effects on fracture toughness of ductile phase composition and morphology in Nb– Cr– Ti and Nb– Si in-situ composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27: 3007– 3018.
- [6] KELLOU A, GROSDIDIER T, CODDET T, et al. Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of Cr₂ (Zr, Nb) Laves alloys[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 1459– 1466.
- [7] THOMAS D J, NIBUR K A, CHEN K C, et al. The effect of alloying on the properties of (Nb, Ti)Cr₂ C15 Laves phases[J]. Materials Science and Engineering, 2002, A329– 331: 408– 415.
- [8] THOMAS D J, CHU F, PERALTA P, et al. Elastic and mechanical properties of Nb(Cr, V)₂ C15 Laves phases[J]. Materials Science and Engineering, 1997, A239– 240: 251– 259.
- [9] THOMAS D J, PEREPEZKO J H. A geometric analysis of solubility ranges in Laves phases[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 224: 330– 341.
- [10] CHEN K C, CHU F, PAUL G K, et al. HfCo₂ Laves phase intermetallics—part II: elastic and mechanical properties as a function of composition[J]. Intermetallics, 2001, 9: 785– 798.
- [11] 曲选辉, 何定玉, 黄伯云. Laves 相铬化物的研究[J]. 高技术通讯, 1996, (12): 27– 30.
- [12] KUMAR K S, HAZZLEDINE P M. Polytypic transformations in Laves phases[J]. Intermetallics, 2004, 12: 763– 770.
- [13] ZHU J H, LIU C T, PIKE L M, et al. Enthalpies of formation of binary Laves phases[J]. Intermetallics, 2002, 10: 579– 595.
- [14] YOSHIDA M, TAKASUGI T. The alloy effect on the high temperature deformation of Laves phase NbCr₂ intermetallic compound[J]. Materials Science and Engineering, 1997, A234– 236: 873– 876.
- [15] KUMAR K S, PANG L, LIU C T. Structural stability of the Laves phase Cr₂Ta in a two- phase Cr– Cr₂Ta alloy[J]. Acta Materialia, 2000, 48: 911– 923.
- [16] KUMAR K S, PANG L, HORTON J A, et al. Structure and composition of Laves phases in binary Cr– Nb, Cr– Zr and ternary Cr– (Nb, Zr) alloys[J]. Intermetallics, 2003, 11: 677– 685.
- [17] GRUJICIC M, TANGRILA S. Effect of iron additions on structure of Laves phases in Nb– Cr– Fe alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1993, A160: 37– 48.
- [18] TAKASUGI T, YOSHIDA M, HANADA S. Deformability improvement in C15 NbCr₂ intermetallics by addition of ternary elements[J]. Acta Materialia, 1996, 44(2): 669– 674.
- [19] OHTA T, NAKAGAWA Y, KANENO Y. Microstructures and mechanical properties of NbCr₂ and ZrCr₂ Laves phase alloys prepared by powder metallurgy[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38: 657– 665.
- [20] LIU C T, TORTORELLI P F, HORTON J A, et al. Effects of alloy additions on the microstructure and properties of Cr– Cr₂ Nb alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1996, A214: 23– 32.
- [21] DAVIDSON D L, CHAN K S. The effect of microstructure on the fracture resistance of Nb– Cr– Ti in situ composites[J]. Scripta Materialia, 1997, 38(7): 1155– 1161.
- [22] CHAN K S. The fracture toughness of Niobium-based *in situ* composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27: 2518– 2531.
- [23] BEWLEY B P, LIPSHIT H A, JACKSON M R. Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1995, A192/ 193: 534– 543.

基金项目: 国家自然科学基金(50474009); 航空科学基金(05G56003); 江西省自然科学基金(0350045); 江西省材料科学与工程研究中心基金(ZX200401001)

收稿日期: 2006-09-30; 修订日期: 2007-07-11

作者简介: 肖璇(1979–), 男, 博士研究生, 现从事先进高温结构材料与金属间化合物的研究, 联系地址: 江西南昌航空大学材料学院锻压教研室, 鲁世强转(330063)。

(上接第 7 页)

- [2] 何国, 周寿增, 史振华, 等. 定向凝固法制备稀土超磁致伸缩材料[J]. 中国稀土学报, 1998, 16 (1): 26– 30.
- [3] 应启明, 罗梓贤, 李东培, 等. 稀土大磁致伸缩材料研究[J]. 中国稀土学报, 1999, 20(1): 72– 74.
- [4] 朱业超, 江民红, 杨平生. 双向定向凝固超磁致伸缩材料的磁性能研究[J]. 稀土, 2005, 26(1): 42– 46.
- [5] 朱业超, 江民红, 杨平生. 双向定向凝固稀土超磁致伸缩材料的制备[J]. 南昌大学学报(理科版), 2004, 28(1): 73– 76.
- [6] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础[D]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.
- [7] JIANG Cheng-bao, ZHAO Yan, XU Li-hong, et al. Orientation, morphology and magnetostriction of a heat-treated < 110> oriented TbDyFe alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 373: 167– 170.

- [8] ZHAO Yan, JIANG Cheng-bao, ZHANG Hu, et al. Magnetostriction of < 110> oriented crystals in the TbDyFe alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 354: 263– 268.
- [9] 高学绪, 张茂才, 包小倩, 等. < 113> 轴向取向稀土超磁致伸缩材料的制备与性能[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(2): 234– 237.

基金项目: 广西自然科学基金资助(桂科基 0575095)

收稿日期: 2007-05-18; 修订日期: 2007-11-17

作者简介: 江民红(1978), 男, 讲师, 硕士, 从事功能材料研究, 联系地址: 桂林电子科技大学信息材料系(541004)。E-mail: jiangm h@ guet. edu. cn
