

快淬 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带的相结构和磁致伸缩

王庆伟, 张晶晶, 马天宇, 严密

(浙江大学 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 采用熔体快淬法制备 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带, 研究薄带试样的相结构和磁致伸缩性能。XRD 和 *M-TG* 结果表明, 快淬态 Fe₈₁Ga₁₉ 合金基体为 Fe(Ga) 无序固溶体相, 并有微量非对称结构的 DO₃ 相析出, 且薄带厚度方向 [100] 择优取向。当测量磁场垂直带面时, 薄带试样沿带长方向的饱和磁致伸缩达 -1830×10⁻⁶。Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带的巨磁致伸缩与其大的形状各向异性、熔体快淬时合金内部形成的非对称结构的 DO₃ 相及薄带厚度方向 [100] 择优取向相关。

关键词: Fe₈₁Ga₁₉ 合金; 熔体快淬; 磁致伸缩; DO₃ 相

中图分类号: TG132.27

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1234-04

Fe-Ga 合金(Galfenol)作为一种新型磁致伸缩材料, 与 TbDyFe(Terfenol-D)合金相比具有低的饱和磁化场和良好的塑性, 其巨大的潜在应用价值受到普遍关注^[1]。 α -Fe 的饱和磁致伸缩只有 20×10⁻⁶, 非磁性元素 Ga 的掺入可以大幅度提高 Fe-Ga 合金的磁致伸缩^[2]。

目前, 采用熔体快淬法制备的 Fe-Ga 合金薄带比定向凝固制备的 Fe-Ga 取向单晶具有更大的磁致伸缩。Zhang 等^[3]在 75 μ m 厚的 Fe₈₃Ga₁₇ 快淬态薄带中发现有少量 DO₃ 相析出, 带长方向的磁致伸缩达 -2000×10⁻⁶, 他们认为, 薄带中析出的 DO₃ 相与块材中析出的 DO₃ 相不同, 是一种畸变的 DO₃ 结构, 其中不对称的 Ga-Ga 原子对造成局部的应变以及使切变模量削弱, 从而提高薄带的磁致伸缩能量密度, 使磁致伸缩性能提高。Liu 等^[4]采用熔体快淬法制备的 Fe₈₅Ga₁₅ 合金薄带, 基体为 Fe(Ga) 无序固溶体相, 没有发现有第二相析出, 在带长方向获得 -1300×10⁻⁶ 的饱和磁致伸缩, 他们认为, 当外加磁场垂直带面增加时, 合金内部非 180° 畴壁转动也对薄带磁致伸缩有很大的贡献。

有报道认为, Fe-Ga 合金在 Ga 含量为 19at% 和 27.5at% 时, 磁致伸缩会出现两个极大值^[2]。Clark 等^[5]制备的 Fe₈₁Ga₁₉ 取向单晶, 饱和磁致伸缩高达 400×10⁻⁶, 是 α -Fe 块材的 20 倍, 他们认为, 在室温时过饱和 bcc 结构的亚稳 Fe(Ga) 固溶相中, 过量的 Ga 在合金内部形成非对称性的 Ga 原子团簇, 导致磁致伸缩量的增大。本实验通过熔体快淬法制备 Fe₈₁Ga₁₉ 合

金薄带, 着重研究薄带的室温相结构和磁致伸缩性能。

1 实验

选用高纯 Fe(99.9%) 和 Ga(99.99%) 为原料, 配制名义成分为 Fe₈₁Ga₁₉ 的母合金。在真空感应炉中熔炼并浇铸成直径为 12 mm 的棒状试样。在真空管式炉中 1000 °C 均匀化处理 72 h 后, 利用高真空快淬炉, 在 Ar 气保护下, 以 15 m/s 的速度制备薄带试样。条带平均宽度为 4 mm, 厚度约 76 μ m。用 Rigaku D/MAX-2550PC 型 X 射线衍射仪分析薄带试样的相结构。用 DELTA SERIES TGA7 型热重分析仪测量薄带试样在 1.2 kA/m 静磁场下的热重曲线(*M-TG*), 测量温度范围为室温至 810 °C, 升温速率为 10 °C/min。采用 Lake Shore 7407 型振动样品磁强计(VSM)测量薄带试样的磁化曲线, 最大磁场 1600 kA/m。利用自制的磁致伸缩测量系统, 用标准电阻应变计法测量薄带试样的磁致伸缩性能。在磁场垂直薄带面, 测量带长方向的磁致伸缩。图 1 为磁致伸缩测试装置及磁场和薄带的位向关系示意图。

2 结果与讨论

2.1 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带相结构

图 2 为 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带不同状态下的 X 射线衍射图谱。由图 2 中 b 可以清楚地看到 (110)、(200)、(211) 3 个立方相主峰, 说明快淬态 Fe₈₁Ga₁₉ 合金粉末试样基体为 bcc 结构的 Fe(Ga) 固溶体相。在图 2 中 a 快淬态薄带试样的衍射图谱中, 3 强峰强度比由粉末

收稿日期: 2008-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(50701039)和新世纪优秀人才支持计划(NCET-05-0526)资助

作者简介: 王庆伟, 男, 1981 年生, 硕士研究生, 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027, 电话: 0571-87952366; 通讯作者: 马天宇, 电话: 0571-87952366, E-mail: maty@zju.edu.cn

试样的 100:10:14 变成 100:40:27, (200)衍射峰强明显提高, 表明合金薄带形成了[100]择优取向。Liu 等人^[6]对 Fe₈₅Ga₁₅ 快淬薄带作(200)XRD 极图分析, 也得出了类似的结论, 并发现合金晶粒[100]轴在与带面法线方向 15°~17°夹角范围内择优取向。薄带厚度方向[100]择优取向的形成与快速凝固时大的过冷度有关, Ma 等^[7]采用电磁悬浮熔炼结合助熔的方法 (electromagnetic levitation melting combining fluxing method)制备 Fe₈₀Ga₂₀ 合金棒。研究结果显示, 当把过冷度控制在 173~221 °C时, 棒材[100]方向就会产生明显的择优取向。

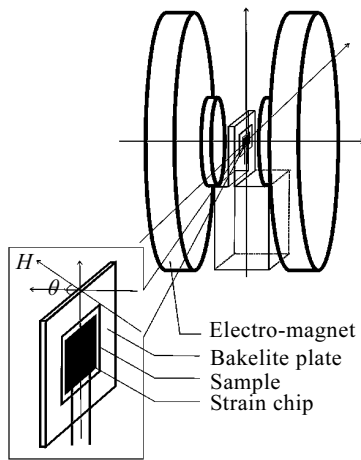


图 1 磁致伸缩测量示意图

Fig.1 Schematic diagram of magnetostriction measurement

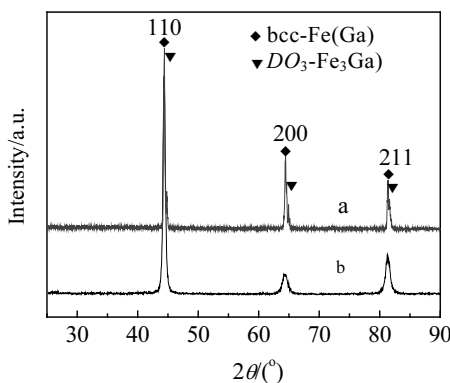


图 2 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带不同状态下的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of melt-spun Fe₈₁Ga₁₉ ribbons (a) and powder ground from ribbons (b)

图 3 显示了 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带试样 X 射线衍射峰劈裂的情形。由内插图可见, 3 强峰均发生不同程度

的劈裂, 这主要来源于合金熔体快速凝固时在富 Ga 区域产生的一种非对称 DO₃ 结构的 Fe₃Ga 相^[6]。在非对称 DO₃ 相中, 近邻 Ga-Ga 原子对沿晶体学[100]方向局域短程有序, 形成 Ga 原子团簇, 并导致立方晶格的四方扭曲^[2], 因而引发行射峰发生不同程度的劈裂。

图 4 为 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带试样在室温至 810 °C 范围内的 M-TG 曲线。在温度低于 250 °C 时, 试样随着温度的升高显示增重, 这是因为合金内部过饱和 Fe(Ga) 固溶体逐渐有序化, 非对称 DO₃ 相逐渐消失, 形成长程有序 DO₃ 结构, 试样磁化强度增加。继续升高温度, 试样有轻微失重, 这与少量长程有序的 DO₃ 相在 380 °C 发生的铁磁-顺磁转变有关^[8]。随温度进一步升高, 试样再次显示增重, 这是因为 Ga 在 α-Fe 相中的固溶度随温度的升高而增加, 合金内部发生了 DO₃+A₂→A₂ 的相转变^[3]。试样在 725 °C 发生了显著的失重, 这表明 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带试样的基体发生了居里转变。

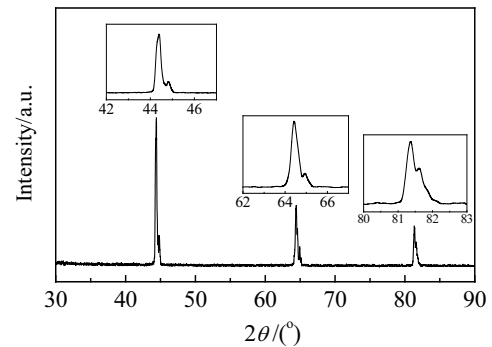


图 3 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带试样 X 射线衍射峰的劈裂状态

Fig.3 XRD patterns of Fe₈₁Ga₁₉ ribbons. Insets are enlarged profiles of the splitting diffraction peaks

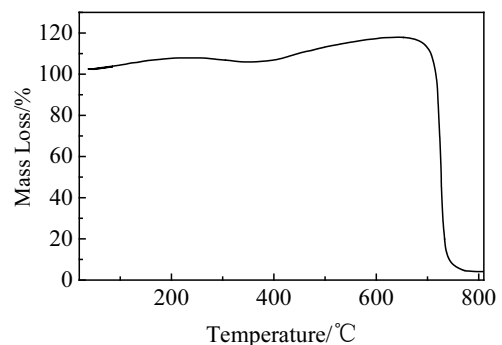


图 4 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带 M-TG 曲线

Fig.4 M-TG curve of Fe₈₁Ga₁₉ ribbons

2.2 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带的磁致伸缩

图 5 为快淬态 Fe₈₁Ga₁₉ 合金薄带试样在不同方向

的磁滞回线。当外加磁场方向平行带面即 $\theta=0^\circ$ 时，薄带很容易磁化；随着外磁场和带面方向夹角的增加，薄带越来越难以磁化；当 $\theta=90^\circ$ 时，薄带在 1600 kA/m 仍未饱和，表明薄带试样具有很大的形状各向异性。

图 6 为外磁场垂直带面时， $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金薄带试样沿带长方向的磁致伸缩。在 1120 kA/m 磁场中，试样基本磁化饱和，磁致伸缩为 -1830×10^{-6} 。表明薄带的长度因磁化而减小，这一磁致伸缩数值是定向凝固态 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金的 4.5 倍^[2]。比较图 5 和图 6 可以发现，磁致伸缩在较低的磁场中接近饱和状态，这是因为 Fe-Ga 合金的易磁化方向是 [100] 方向，而薄带试样中晶粒 [100] 方向在与带面法线方向 $15^\circ \sim 17^\circ$ 的范围内择优取向。由于薄带具有大的形状各向异性，带厚方向的退磁因子接近 1，为了减小退磁能， $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金内部磁矩平行带面排列，随着外磁场沿薄带厚方向增加，磁矩由带面方向逐渐转向 [100] 方向排列，达到磁致伸缩的最大值，而后随磁场的进一步增加，磁矩将沿带厚方向排列，再达到磁化强度的最大值。

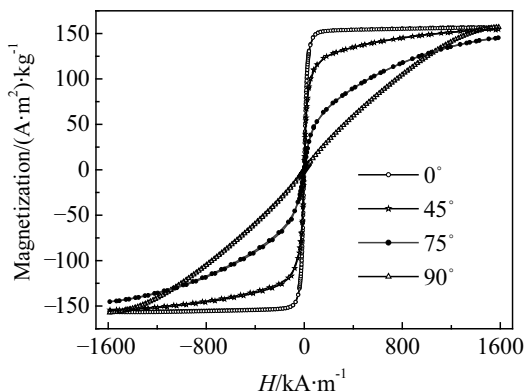


图 5 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金薄带在不同方向上的磁滞回线
Fig.5 Hysteresis loops of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ ribbons along different directions

薄带试样大的磁致伸缩与其大的形状各向异性、带厚方向 [100] 择优取向和相结构有很大的关系。首先，当磁场沿带厚方向增加时，磁矩由带面方向转向垂直方向，会对磁致伸缩有所贡献。其次，快淬法使合金熔体以 $>10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 冷速直接凝固，一方面大的过冷度使薄带厚度方向 [100] 择优取向；另一方面 Ga 原子来不及扩散，在某些富 Ga 区域形成大量非对称结构的 DO_3 相，Ga-Ga 原子对沿晶体学 [100] 方向短程有序构成 Ga 团簇，如图 3 所示。Clark 等^[9]认为，在这种合金结构中由于 Ga 原子团簇的出现，造成了合金内部大量弹性和磁弹性缺陷，提高了合金的能量密度，

有利于大磁致伸缩的产生。Cullen 等^[10]认为，在非对称 DO_3 结构中，由于 Ga-Ga 原子对沿晶体学 [100] 方向定向取向，只会对 [100] 方向的磁致伸缩有磁缺陷贡献。因此，由于熔体快淬法制备的合金薄带同时满足了 [100] 方向择优取向和大量 Ga 团簇两个条件，才获得巨磁致伸缩。

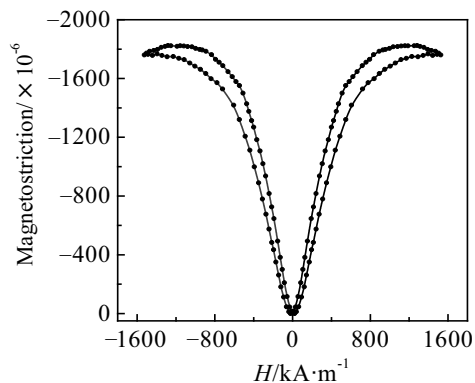


图 6 快淬态 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金薄带沿带长方向的磁致伸缩曲线
Fig.6 Magnetostriction measured along the ribbon length direction

3 结论

- 1) 采用熔体快淬法制备 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金薄带，基体为 Fe(Ga) 无序固溶体相，并有微量非对称结构的 DO_3 相析出，且薄带厚度方向 [100] 择优取向。
- 2) 当外加磁场垂直带面方向时，沿 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金薄带带长方向获得 -1830×10^{-6} 的巨磁致伸缩。这种巨磁致伸缩来源于薄带大的形状各向异性、合金内部非对称结构的 DO_3 相及厚度方向 [100] 择优取向。

参考文献 References

[1] Guruswamy S *et al. Scripta Materialia*[J], 2000, 43: 239
 [2] Clark A E, Hathaway K B, Wun-Fogle M *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2003, 93: 8621
 [3] Zhang M C, Jiang H L, Gao X X *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2006, 99: 023 903(1-3)
 [4] Liu G D, Liu B L, Liu Z H *et al. Applied Physics Letters*[J], 2004, 84(12): 2124
 [5] Clark A E, Wun-Fogle M, Restorff J B *et al. Materials Transactions*[J], 2002, 43(5): 881
 [6] Liu G D, Dai X F, Liu Z H *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2006, 99: 093 904(1-5)
 [7] Ma W Z, Zheng H X, Xia M X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 379: 188

- [8] Ikeda O, Kainuma R, Ohnuma I *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 347: 198
- [9] Clark A E, Wun-Fogle M, Restorff J B *et al. IEEE Transaction on Magnetics*[J], 2001, 37(4): 2678
- [10] Cullen J R, Clark A E, Wun-Fogle M *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2001, 226: 948

Phase Structure and Magnetostriction of Fe₈₁Ga₁₉ Melt-Spun Ribbons

Wang Qingwei, Zhang Jingjing, Ma Tianyu, Yan Mi

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Fe₈₁Ga₁₉ alloy ribbons were prepared by melt-spinning. The phase structure and magnetostriction of ribbon samples were investigated by XRD and *M*-*TG*. The results show that the matrix of Fe₈₁Ga₁₉ ribbons was disordered Fe(Ga) solid solution, accompanied with a small amount of the second phase maintaining an unsymmetrical *DO*₃ structure. The [100] preferred orientation was formed along the thickness direction. The maximum magnetostriction of -1830×10^{-6} was obtained when the magnetic field was applied normal to the ribbon plane. The shape anisotropy of ribbons, the unsymmetrical *DO*₃ structure and the [100] preferred orientation are suggested to be responsible for the giant magnetostriction.

Key words: Fe₈₁Ga₁₉ alloy; melt-spinning; magnetostriction; *DO*₃ phase

Biography: Wang Qingwei, Candidate for Master, State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-87952366; Corresponding Author: Ma Tianyu, Tel: 0086-571-87952366, E-mail: maty@zju.edu.cn