

快淬 Fe₈₃Ga₁₇ 合金薄带的显微组织和磁致伸缩性能*

江洪林 张茂才 高学绪 朱洁 周寿增

(北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要 采用熔体快淬方法制备 4 种厚度的 Fe₈₃Ga₁₇ 合金薄带, 研究了不同厚度薄带的组织结构和磁致伸缩性能. 合金薄带的组织结构和磁致伸缩性能与快淬时的冷速密切相关, 12 m/s 制备的 75 μm 厚薄带的磁致伸缩系数 λ 值最高, 达到了 -2100×10⁻⁶; XRD 和 DSC 分析确定了在厚度为 45, 55 和 75 μm 薄带中出现了有序的 D0₃ 结构相, 75 μm 厚薄带在 669 °C 发生 A2+D0₃→A2 的相转变; 对薄带组织形貌的观察发现, 提高快淬的冷速有利于抑制富 Ga 相的析出. 薄带样品大的磁致伸缩效应主要来源于析出的特殊 D0₃ 结构相和薄带样品大的形状各向异性.

关键词 Fe₈₃Ga₁₇ 合金, 熔体快淬, 磁致伸缩, D0₃ 结构

中图分类号 TG113.22, TG132.27 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2006)02-0177-04

MICROSTRUCTURE AND MAGNETOSTRICTION OF THE MELT-SPUN Fe₈₃Ga₁₇ ALLOY RIBBONS

JIANG Honglin, ZHANG Maocai, GAO Xuexu, ZHU Jie, ZHOU Shouzheng

State Key Laboratory of Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: ZHANG Maocai, professor, Tel: (010)62333502, E-mail: mczhang@skl.ustb.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.10274005)

Manuscript received 2005-05-20, in revised form 2005-08-22

ABSTRACT The Fe₈₃Ga₁₇ alloy ribbons with four thicknesses were prepared by the melt-spun. The measured results show that the magnetostriction is related to the thickness of ribbons and its maximum value, -2100 × 10⁻⁶, has been obtained in the ribbon with thickness of 75 μm. The XRD and DSC show that a phase with D0₃ structure emerges in those ribbons with thicknesses of 45, 55 and 75 μm, and the transition of A2+D0₃→A2 occurred at 669 °C for the ribbon of 75 μm. The increase of cooling rate can restrain the precipitation of Ga-rich phase in the ribbon. It is considered that the giant magnetostriction of ribbons originates from the A2+special D0₃ structure and shape magnetic anisotropy.

KEY WORDS Fe₈₃Ga₁₇ alloy, melt-spun, magnetostriction, D0₃ structure

超磁致伸缩材料以其大的磁致伸缩系数、机械响应快、功率密度高等特点, 被广泛应用于航天、机械、医疗等领域. 目前以 TbDyFe 为代表的超磁致伸缩材料的饱和磁致伸缩系数 λ 虽然已在 2000×10⁻⁶ 左右, 但是该材料具有较高的饱和磁化场、且质地较脆、成本高, 从而限制了材料的广泛应用. 2000 年, Guruswamy 等^[1] 报道了一种由 Fe 和 Ga 组成的二元合金, 其饱和磁致伸缩系数 λ 达到了 271×10⁻⁶. 目前采用定向凝固方法制备的〈110〉取向的 Fe₈₃Ga₁₇ 多晶材料, 饱和磁致伸缩系数已达 300×10⁻⁶^[2], 而且合金具有很低的饱和磁化场、脆

性小、成本低, 因此它的应用范围更加广泛. 至今对于 Fe-Ga 合金的研究已有很多报道^[3-7], 但是这种合金的 λ 值只有 TbDyFe 的 1/5, 所以提高 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能成为现在研究工作的重点. Cheng 等^[8] 采用熔体快淬的方法制备 Fe₈₃Ga₁₇ 合金薄带, 磁场平行于薄带的长度方向, 薄带长度方向的磁致伸缩系数达到 130×10⁻⁶; 而 Liu 等^[9] 制备的 Fe₈₅Ga₁₅ 合金快淬薄带, 采用垂直薄带长度方向的磁场, 薄带长度方向产生收缩, 磁致伸缩系数为 -1300×10⁻⁶. 本文采用熔体快淬方法制备的不同厚度 Fe₈₃Ga₁₇ 合金薄带表现出更大的磁致伸缩性能, 并且发现薄带的 λ 值与其厚度密切相关, 厚度为 75 μm 合金薄带的磁致伸缩系数已达到 -2100×10⁻⁶.

1 实验方法

选用纯度为 99.9% 的 Fe 和 Ga, 在真空感应炉中熔炼并浇铸成直径为 11 mm 的合金棒, 合金的成分为

* 国家自然科学基金项目资助 10274005

收到初稿日期: 2005-05-20, 收到修改稿日期: 2005-08-22

作者简介: 江洪林, 男, 1977 年生, 硕士生

$\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$. 利用熔体快淬设备, 在 Ar 气保护下, 制备出宽度 5 mm, 厚度为 45—100 μm 的合金薄带. 利用 JDM-30 型磁致伸缩参数测量仪测量样品沿薄带长度方向的磁致伸缩, 磁场方向垂直于带面. 用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 确定薄带的取向及相组成. 采用 LDJ9600 型振动样品磁强计 (VSM) 测定样品的磁化曲线, 最大外加磁场为 1600 kA/m. 在 Ar 气保护下采用 STA 409c 综合热分析仪以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度测量薄带的差热扫描量热分析 (DSC) 曲线, 温度范围从室温到 900 $^{\circ}\text{C}$. 利用光学显微镜对薄带的显微组织进行观察.

2 实验结果和讨论

2.1 辊速对薄带厚度以及磁致伸缩性能的影响

不同辊速对薄带平均厚度的影响如图 1 所示. 随着辊速的提高, 薄带的平均厚度减小, 由 8 m/s 的 100 μm 减小为 20 m/s 的 45 μm . 选用 45, 55, 75 和 100 μm 4 种厚度的薄带, 采用标准电阻应变技术测量薄带样品的磁致伸缩性能, 测得的磁致伸缩曲线示于图 2. 从图中的曲线可以看出随着磁场的增加, 薄带在沿薄带长度方向上产生收缩, 当外加磁场为 1040 kA/m 时, 厚度为 45, 55, 75 和 100 μm 薄带的磁致伸缩系数分别达到 -1283×10^{-6} , -1495×10^{-6} , -2100×10^{-6} 和 -1831×10^{-6} , 而且磁致伸缩曲线还没有达到完全的饱和. 但是这些数值已经是定向凝固 Fe-Ga 合金的 5—7 倍, 而且也可以和 TbDyFe 材料的磁致伸缩值相比拟. 为了解释只有在垂直于带面的方向施加磁场才会产生大的 λ 值, 对薄带不同方向的磁化曲线进行了测量. 为了避免样品形状造成的影响, 将薄带样品制备成一个立方体. 从图 3 中可以看到, 当外加磁场方向平行于带面时, 样品很容易磁化到饱和; 而当外加磁场方向垂直于带面时, 磁化则比较困难. 这说明在薄带的厚度方向上有很强的各向异性. 薄带样品强的形状各向异性致使样品内部的磁矩平行于带面排列, 而材料的线磁致伸缩主要是由磁矩的转动引起的, 当磁场垂直于带面时, 磁矩的转动造成大的磁致伸缩.

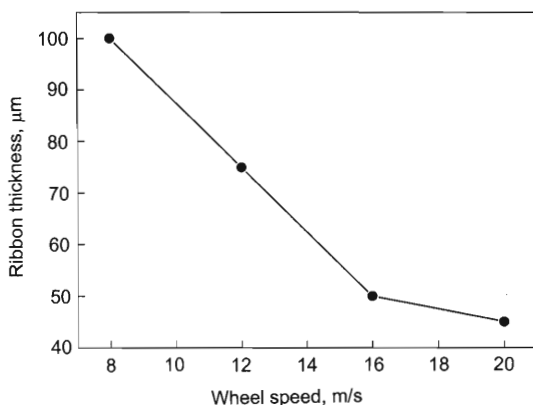


图 1 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 薄带平均厚度随辊速的变化关系

Fig.1 Relationship between the thickness of $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ ribbons and the wheel speed

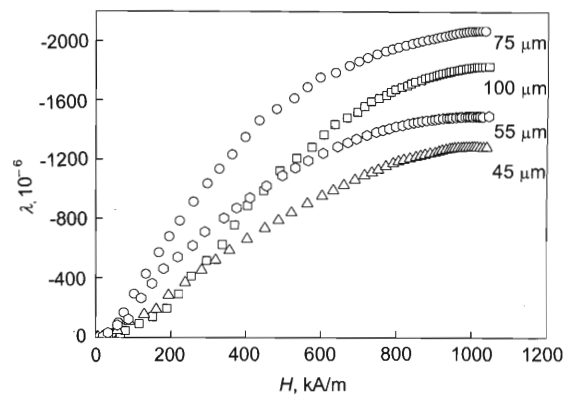


图 2 不同厚度 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 薄带的磁致伸缩曲线

Fig.2 Curves of magnetostriction of $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ ribbons with various thicknesses

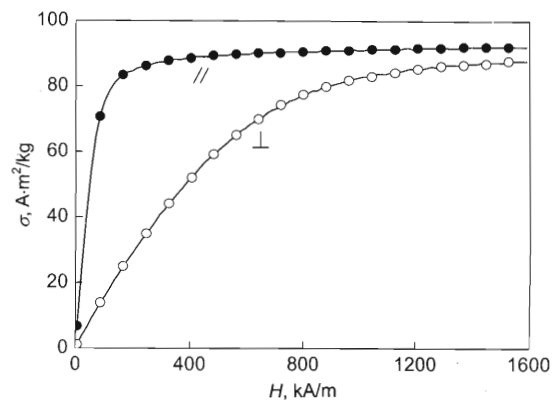


图 3 厚度为 75 μm 薄带不同方向的磁化曲线

Fig.3 Magnetization curves measured along different directions of ribbon with thickness of 75 μm

2.2 冷却速率对薄带组织结构的影响

薄带样品的磁致伸缩不仅与薄带的形状各向异性有关, 最主要的还是取决于内部的组织结构. 在 Fe-Ga 二元系相图中^[6], $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 可能存在的物相有 A2 结构的 α 无序固溶体, D0_3 结构的 Fe_3Ga 金属间化合物. 图 4 为 4 种不同厚度的薄带贴辊面的 X 射线衍射 (XRD) 谱, 可以看到 4 种不同厚度的薄带都具有 110, 200 和 211 强衍射峰, 表明薄带基本结构为无序的 bcc 结构 (A2). 图 5 给出了厚度为 75 μm 薄带 XRD 的放大图, 可以看到图中除了具有 110, 200 和 211 强衍射峰外, 在 30.78° , 52.18° 和 54.56° 出现 3 个弱衍射峰, 对这 3 个峰进行了标定, 确定为 D0_3 相的 200, 311 和 222 衍射峰. 在厚度为 55 μm 薄带的衍射谱中 222 衍射峰消失, 留下了 200 和 311 衍射峰, 而在 45 μm 的薄带的衍射谱中只剩下了 200 衍射峰. 同时厚度为 45, 55 和 75 μm 薄带的 XRD 衍射谱中的 211 衍射峰均发生劈裂 (参图 5 中右上角小图). 薄带厚度的不同, 实际上反映出快淬时液态合金的凝固速率的不同. 上述实验结果说明, 快淬时的冷却速率

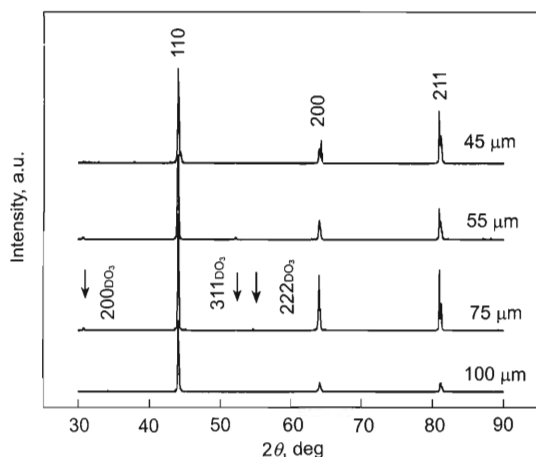


图 4 不同厚度的 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 薄带的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of ribbons with different thicknesses

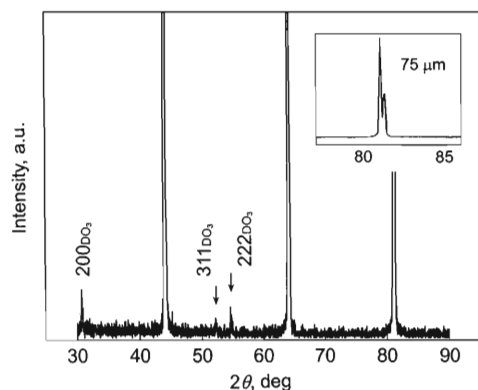


图 5 厚度为 $75\ \mu\text{m}$ 薄带的 XRD 放大图

Fig.5 Partially enlarged XRD pattern of ribbon with thickness of $75\ \mu\text{m}$

对该合金的组织结构有着决定性的影响。

根据 Lograsso 等^[10]的工作, 对棒状的 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 合金, 从高温缓慢冷却到室温, 合金进入 $\text{bcc}+\text{Ll}_2$ 两相区后, 亚稳的长程有序 D_{03} 相析出, 而合金从高温水淬快冷到室温, 长程有序的 D_{03} 相则被抑制, 合金保持无序的 bcc 结构。不同冷速样品的磁致伸缩性能测量结果表明, 快淬样品的 λ 值比缓冷样品的高, 说明在棒状样品中的 D_{03} 相对磁致伸缩性能不利。对于熔体快淬制备的合金薄带, 液态合金在接触到高速转动的 Cu 辊后, 快速凝固, 其冷速远大于块状样品水淬时的冷速, 薄带应该保持无序的 bcc 结构, 但在厚度为 $45, 55$ 和 $75\ \mu\text{m}$ 的薄带中都出现了 D_{03} 相, 为了弄清快淬薄带中 D_{03} 相与块状样品中 D_{03} 相的不同, 计算了不同厚度薄带 $\text{A}_2, \text{D}_{03}$ 相的晶格参数。随着薄带厚度的减小, a_{bcc} 从 $0.2905\ \text{nm}$ ($75\ \mu\text{m}$) 降到 $0.2900\ \text{nm}$ ($45\ \mu\text{m}$), 而 $a_{\text{D}_{03}}$ 由 $0.5809\ \text{nm}$ ($75\ \mu\text{m}$) 上升到 $0.5823\ \text{nm}$ ($45\ \mu\text{m}$), 与棒状样品相应的晶格参数不同 ($a_{\text{bcc}}=0.2906\ \text{nm}$, $a_{\text{D}_{03}}=0.5799\ \text{nm}$)。为什么随着

薄带厚度的不同, A_2 和 D_{03} 相的晶格参数会产生如此大的变化? A_2 和 D_{03} 相晶格参数对薄带的磁致伸缩性能产生怎样的影响? 这些问题需要进一步的研究。但是可以肯定, 薄带中的 D_{03} 相并没有对薄带的磁致伸缩性能产生不利影响, 这是与块状材料中 D_{03} 相的不同之处。我们认为这种 D_{03} 相结构是对称性有缺损的 D_{03} 结构, 不对称的 Ga-Ga 原子对造成局部的应变以及使剪切模量削弱, 从而提高薄带的磁致伸缩能量密度, 使磁致伸缩性能得到提高^[9]。

为了进一步分析快淬薄带内部结构的变化, 对 100 和 $75\ \mu\text{m}$ 的薄带进行了 DSC 分析 (图 6)。图中曲线 a, b 分别在 525 和 $662\ ^\circ\text{C}$ 都出现了拐点, 曲线 b 在 $669\ ^\circ\text{C}$ 出现了一个尖锐的吸热峰。由于薄带是从液态以极快的速率凝固而成, Ga 原子来不及扩散均匀化, 发生原子的团聚, 使样品处于一种非平衡的状态, 薄带在加热的过程中, 这种非平衡的状态要向平衡态过渡, 因此在 DSC 曲线中出现了拐点。由于 $75\ \mu\text{m}$ 薄带的冷却速率高于 $100\ \mu\text{m}$ 薄带的冷却速率, 所以拐点的出现温度要高一些。同时曲线 b 在 $669\ ^\circ\text{C}$ 出现了吸热峰, 而在曲线 a 中没有出现明显的吸热峰。根据 XRD 谱 (图 4) 可以看到, $100\ \mu\text{m}$ 薄带为无序的 bcc 结构, 而在 $75\ \mu\text{m}$ 薄带中, 出现了 D_{03} 结构相。随着温度的升高, 样品由 $\text{bcc}+\text{Ll}_2$ 两相区进入 A_2 的单相区, $75\ \mu\text{m}$ 薄带发生了 $\text{A}_2+\text{D}_{03}\rightarrow\text{A}_2$ 的相转变, 所以在 DSC 曲线上可以看到明显的吸热峰, 而相对于 $100\ \mu\text{m}$ 薄带没有发生相转变, 所以在 DSC 上看不到明显的吸热峰。

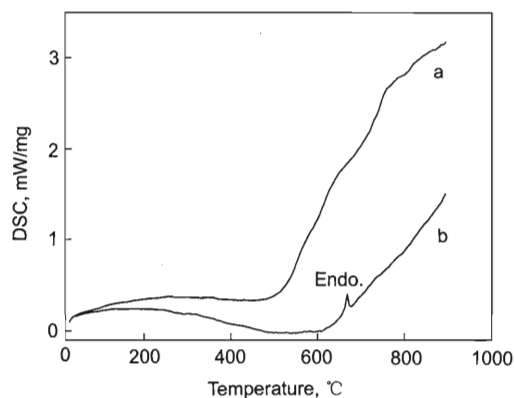


图 6 厚度为 100 和 $75\ \mu\text{m}$ 薄带的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of ribbons with thicknesses of $100\ \mu\text{m}$ (a) and $75\ \mu\text{m}$ (b)

2.3 快淬冷却速率对 A_2 相晶粒尺寸的影响

图 7 是 $100, 75, 55$ 和 $45\ \mu\text{m}$ 薄带的光学显微照片。随着薄带厚度的减小, 晶粒尺寸也随之减小, 经测量 $100, 75, 55$ 和 $45\ \mu\text{m}$ 厚度薄带对应的平均晶粒尺寸分别为 $93, 66, 53$ 和 $44\ \mu\text{m}$ 。从图 7 中可以看到, 薄带样品的基体为 A_2 相结构, 在 A_2 相晶粒中有一些弥散的析出

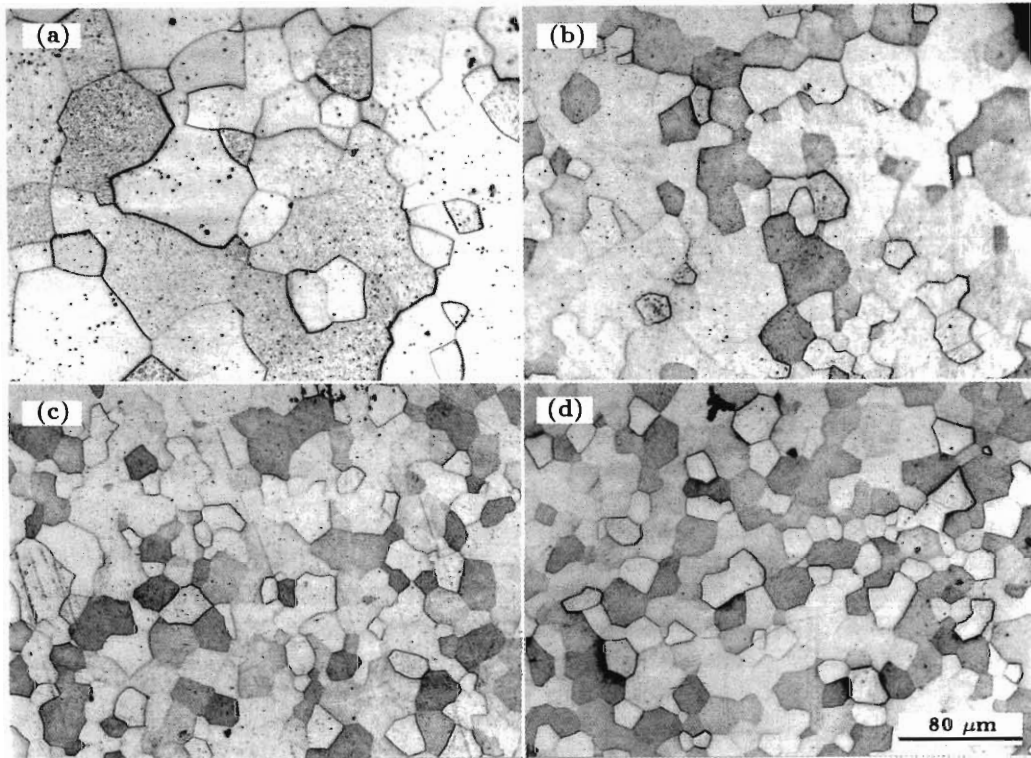


图7 不同厚度的 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 薄带的光学显微照片

Fig.7 Optical micrographs of $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ ribbons with thicknesses of $100\ \mu\text{m}$ (a), $75\ \mu\text{m}$ (b), $55\ \mu\text{m}$ (c) and $45\ \mu\text{m}$ (d), spot-like precipitates to be Ga rich phase

物, 这种点状的析出物为富 Ga 相. 随着厚度的减小, 点状的富 Ga 相析出逐渐减少, 说明快速的冷却能够抑制富 Ga 相的析出, 同时富 Ga 相的存在不利于磁致伸缩性能的提高^[11].

3 结论

(1) 采用熔体快淬工艺制备的 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 合金薄带具有巨大的磁致伸缩效应, 厚 $75\ \mu\text{m}$ 的快淬薄带的磁致伸缩系数达到了 -2100×10^{-6} .

(2) 快淬时的冷速对薄带的组织结构有决定性的影响. 厚 $100\ \mu\text{m}$ 的薄带保持了无序的 bcc 结构, 而在厚 $45, 55$ 和 $75\ \mu\text{m}$ 的薄带中出现了畸变的 DO_3 结构. 含有这种特殊 DO_3 结构的 A2 结构薄带及其大的形状各向异性是产生大的磁致伸缩应变的原因.

(3) 随着薄带厚度的减小, 晶粒尺寸也随之减小, 同时富 Ga 相的析出量也逐渐减少. 说明较大的冷速对不利于磁致伸缩性能的富 Ga 相有抑制作用.

参考文献

[1] Guruswamy S, Srisukhumbowornchai N, Clark A E, Restorff J B, Wun-Fogle M. *Scr Mater*, 2000; 43: 239
 [2] Han Z Y, Zhou S Z, Zhang M C, Gao X X. *J Magn Mater Devices*, 2004; 35(1): 15

(韩智勇, 周寿增, 张茂才, 高学绪. 磁性材料及器件, 2004; 35(1): 15)
 [3] Srisukhumbowornchai N, Guruswamy S. *J Appl Phys*, 2002; 92: 5371
 [4] Kumagai A, Fujita A, Fukamichi K, Oikawa K, Kainuma R, Ishida K. *J Magn Mater*, 2004; 272-276: 2060
 [5] Clark A E, Hathaway K B, Wun-Fogle M, Restorff J B, Lograsso T A, Keppens V M, Petculescu G, Taylor R A. *J Appl Phys*, 2003; 93: 8621
 [6] Ikeda O, Kainuma R, Ohnuma I, Fukamichi K, Ishida K. *J Alloy Compd*, 2002; 347: 198
 [7] Kellogg R A, Flatau A B, Clark A E, Wun-Fogle M, Lograsso T A. *J Appl Phys*, 2002; 91: 7821
 [8] Cheng S F, Das B N, Wun-Fogle M, Lubitz P, Clark A E. *IEEE Trans Magn*, 2002; 38: 2838
 [9] Liu G D, Li Y X, Hu H N, Qu J P, Liu Z H, Dai X F, Zhang M, Cui Y T, Chen J L, Wu G H. *Acta Phys Sin*, 2004; 53: 3191
 (刘国栋, 李养贤, 胡海宁, 曲静萍, 柳祝红, 代学芳, 张铭, 崔玉亭, 陈京兰, 吴光恒. 物理学报, 2004; 53: 3191)
 [10] Lograsso T A, Ross A R, Schlager D L, Clark A E, Wun-Fogle M. *J Alloy Compd*, 2003; 350: 95
 [11] Han Z Y, Zhang M C, Gao X X, Zhou S Z. *Prog Nat Sci*, 2004; 14: 593
 (韩智勇, 张茂才, 高学绪, 周寿增. 自然科学进展, 2004; 14: 593)