

文章编号:1673-9981(2010)01-0005-04

Fe-Ga 合金磁致伸缩性能的研究进展*

张光睿, 江丽萍, 吴双霞, 郝宏波

(包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014010)

摘 要:介绍了 Fe-Ga 合金磁致伸缩应变的机制,着重阐述了 Fe-Ga 磁致伸缩材料的成分、制备工艺、微观结构及热处理等方面的研究进展。

关键词:Fe-Ga 合金; 磁致伸缩; 进展

中图分类号: TG132.2

文献标识码: A

磁致伸缩材料是一种磁性功能材料,其应用领域广泛,特别是在航空航天、军事等领域中。目前应用的有 Terfenl-D 等稀土超磁致伸缩材料,其磁致伸缩值一般为 $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$;金属 Fe 的磁致伸缩值约为 2×10^{-5} ,但加入非磁性元素 Ga 后,其磁致伸缩值增加十倍乃至几十倍^[1]。目前,报道的 Fe-Ga 单晶体沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向的饱和磁致伸缩系数达 4×10^{-4} 左右^[2],与 Terfenl-D 等稀土超磁致伸缩材料相比,其饱和磁场小、磁场灵敏度高。Fe-Ga 合金具有良好的延展性、可热轧、抗拉强度较高、很好的温度特性及能够在较宽的温度范围内使用,所以 Fe-Ga 合金在各领域中有广阔的应用前景^[3-4]。

1 Fe-Ga 合金的磁致伸缩应变机制

Fe-Ga 合金的磁致伸缩应变主要是在磁化过程中非 180° 畴壁位移或磁矩的转动造成的,畴壁的畴壁位移及磁矩的转动与合金的取向和磁矩有密切关系,Fe-Ga 合金的易磁化方向为 $\langle 100 \rangle$ 方向,对于 $\langle 110 \rangle$ 轴向取向的多晶合金,当在磁矩取向 $[110]$ 方向施加一磁场时,为了减小静磁能, $\langle 100 \rangle$ 轴向取向合金的磁矩会向 $[110]$ 方向旋转,各个晶粒的磁致伸缩应变都沿 $[110]$ 方向做有序排列,因而 Fe-Ga 合金表现出大的磁致伸缩应变。加入非磁性的 Ga

原子后, Ga 原子取代 Fe 原子形成 Fe-Ga 固溶体。在过渡金属的 3d 能带中,由于电子的交换作用, 3d 能带劈裂为 $3d^+$ 和 $3d^-$ 两个次能带。由于 Fe-Ga 合金中 3d 和 4s 是混合带, Ga 原子的外层电子可以补充或减少各能带中的电子, Fe 和 Ga 的原子序数相差 5, Ga 的 4s 和 4p 能带上的电子不能全部填充到 Fe 原子的 3d 能带上,当 Ga 的电子填充到 Fe 的 $3d^+$ 上后,增大了与 $3d^-$ 的差值,造成 Fe 原子磁矩的增加。Srisukhumbowornchai 等人^[5]认为, d 层全满或全空的非磁性元素影响 Fe 原子的自旋-轨道耦合,从而提高了材料的磁致伸缩性能。Si, Ge 及 B 等元素具有与 Ga 相似的电子结构,同 Ga 元素一样可以提高 Fe 的磁致伸缩性能。

2 磁致伸缩性能研究的进展

2.1 合金成分及制备方法

合金成分及相结构对 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能有较大的影响。在室温下 Ga 元素在 Fe 中的平衡固溶度为 11%, 当温度为 1037°C 时其固溶度为 36%, 在亚稳态过饱和固溶体中可以达到 30% 以上。文献[6-7]的研究结果表明: 当单晶 $\langle 100 \rangle$ 取向、 $4\% < w(\text{Ga}) < 19\%$ 时, Fe-Ga 合金的饱和磁致伸缩应变随 Ga 含量的增加而增加, 并在 Ga 含量为

收稿日期: 2009-07-24

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(50561001); 国家“863”项目(2008AA042207)

作者简介: 张光睿(1982—), 甘肃占浪人, 助工, 本科。

19%时达到极大值;当 $19\% < w(\text{Ga}) < 24\%$ 时,合金的磁致伸缩系数随Ga含量的增加而减小,并在Ga含量为24%处时降到极小值;随Ga含量的继续增加,磁致伸缩系数也增加,在27%附近处又达到极大值。

添加元素对Fe-Ga合金的磁致伸缩性能有影响,Srisukhumbornchai, Bormio, Dai及Restorff等人^[8-11]均发现,在多晶体合金中用少量的Al取代Ga或者用Co取代Fe,都能使合金的磁致伸缩性能增加,但在室温下往单晶合金中加入少量的Ni或Al,反而使单晶 $\langle 100 \rangle$ 取向合金的磁致伸缩系数下降。Clark等人^[12]研究发现,在Fe-Ga合金中Ga含量低于21%时, $\lambda_{(111)}$ 为负值;Bozorth^[13]在研究用少量的Ni取代Fe以降低 $\lambda_{(111)}$ 值的试验中发现,在降低 $\lambda_{(111)}$ 值的同时也降低了 $\lambda_{(100)}$ 值。龚彦等人^[14]研究B添加对Fe-Ga合金相结构及磁致伸缩性能的影响时发现,在铸态的 $(\text{Fe}_{0.81}\text{Ga}_{0.19})_{100-x}\text{B}_x$ 中主要有A2相、 Fe_2B 相和 L_{12} 相,淬火后出现 DO_3 相,铸态合金 $(\text{Fe}_{0.81}\text{Ga}_{0.19})_{100-x}\text{B}_x$ 的磁致伸缩性能比 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 的差,当 $x < 10\%$ 时,经油淬处理后合金 $(\text{Fe}_{0.81}\text{Ga}_{0.19})_{100-x}\text{B}_x$ 的磁致伸缩值比 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 的大,但当 $x > 10\%$ 时其性能有所下降。高芳等人^[15]研究了添加Si和Ge对Fe-Ga合金的磁致伸缩性能的影响时发现,当添加少量的Si或Ge不会明显降低合金的饱和磁致伸缩值;当Si或Ge含量超过1.9%时,饱和磁致伸缩值明显减小。总的来说,Al取代Ga有利于合金的磁致伸缩性能增加,但B、Si和Ge的添加对合金的磁致伸缩性能影响不大。

由于取向对Fe-Ga合金的性能有很大的影响,所以多晶合金的性能大多低于单晶合金,Kumagai等人^[16]利用浮区法分别制备出了A2、B2和 DO_3 相的单晶合金 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($x=0.24\sim 0.25$)并发现,在平行于磁场方向,A2相单晶合金的磁致伸缩系数最大,B2相单晶合金次之, DO_3 相单晶合金的磁致伸缩系数最小,Clark等人^[17]采用布里吉曼法,通过严格控制熔炼气氛及工艺参数,解决了向下抽拉速度慢导致Ga严重挥发的问題,制备出了具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的单晶Fe-Ga合金,其饱和磁致伸缩系数约为 4×10^{-4} 。韩志勇等人^[18]制备的 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 合金的磁致伸缩系数为 2×10^{-4} 左右。

刘国栋等人^[19]采用甩带急冷的方法制备了 $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ 合金并发现:当磁场的方向始终垂直于甩

带面时,在沿带面方向上的磁致伸缩系数非常大,达到 -13×10^{-4} ;在厚度方向上的磁致伸缩系数也达到 11×10^{-4} (误差小于10%);通过甩带合金样品自由生长面的XRD图谱,可以清楚地看到(110),(200)和(211)立方相的三个主峰,说明合金基本保持了 $\alpha\text{-Fe}$ 相的bcc结构。甩带的磁致伸缩系数增大的原因,一是薄带样品造成的形状各向异性,二是大量Ga原子团簇的出现和择优取向的产生。江洪林等人^[20]采用熔体快淬方法制备出不同厚度的 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 合金薄带,其磁致伸缩系数达到 -21×10^{-4} ,并且发现磁致伸缩系数与薄带的厚度有密切关系,通过XRD图谱发现存在 DO_3 相。所以,采用甩带等快淬方法制备出来的合金,其磁致伸缩性能得到很大地提高。

2.2 合金相结构

韩志勇等人^[18]研究棒状 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 合金发现:在热处理过程中从高温缓慢冷却到室温,合金进入 $\text{bcc} + \text{L}_{12}$ 两相区后,亚稳的长程有序的 DO_3 相析出;而合金从高温水淬快冷到室温,长程有序的 DO_3 相则被抑制,合金保持无序的bcc结构。炉冷样品的磁致伸缩系数为 217×10^{-6} ,快淬样品的磁致伸缩系数为 232×10^{-6} ,说明棒状样品中的 DO_3 相对磁致伸缩性能不利。由于熔体快淬制备的合金薄带保持了无序的bcc结构且产生了 DO_3 相,因此薄带合金样品的磁致伸缩系数远大于棒状样品,这是由于两种样品中 DO_3 相晶格的参数不同。江洪林等人^[20]认为,薄带中的 DO_3 相是对称性有缺陷的 DO_3 相,不对称的Ga-Ga原子对可造成局部的应变及削弱剪切模量,从而提高薄带的磁致伸缩能量密度,使薄带的磁致伸缩性能得到提高。

Fe-Ga磁致伸缩材料为体心立方结构,它具有高的磁致伸缩各向异性。Kumagai等人^[16]研究发现, $\langle 100 \rangle$ 方向的磁致伸缩系数最大,偏离 $\langle 100 \rangle$ 方向的 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 晶系的磁致伸缩系数较低。所以,通过材料的轴向织构可以有效地改善其磁致伸缩性能。Clark等人^[17]制备的具有 $\langle 100 \rangle$ 取向的单晶 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金的磁致伸缩系数接近 4×10^{-4} 。Na等人^[21]将 $(\text{Fe}_{81.3}\text{Ga}_{18.7}) + 0.5\% \text{B}$ 合金通过控制退火条件及在合金表面掺杂S,轧制后得到了立方织构 $\{100\}$ 取向的薄片,在1200℃下退火2h后淬冷,得到的最大磁致伸缩系数为 2×10^{-4} 。对于有序度对合金性能的影响,Wuttig^[22]和Clark^[12]认为,磁

致伸缩是由在无序的 Fe 结构中沿特定晶体取向方向上的 Ga 原子短程有序引起的,并且认为在 Ga 含量较低条件下,随着 Ga 含量的增加,合金中的原子短程有序相的数量会增加。Bai^[22]等人通过磁力显微镜发现,随着 Ga 含量的增加,畴尺寸变小,形态越来越不规则。

2.3 热处理工艺

根据 Fe-Ga 合金的相图^[8],Ga 原子质量分数在 15%~30%变化时,不同的制备条件下会出现 A2, DO₃, L1₂, B2 及 DO₁₉等多种相结构,通过不同的热处理工艺可以改变合金的性能。Kawamiya N. 等人^[24]研究 Fe₈₃Ga₁₇合金时发现,在 570℃以上该合金为无序的 bcc 结构,从高温缓冷至室温,合金进入由无序的 bcc 结构和有序的 L1₂ 结构组成的两相区, L1₂ 为有序的面心立方 Fe₃Ga 相结构,由于 L1₂ 相的析出过程非常缓慢,因此合金的相结构为亚稳 DO₃ 相结构。

Ikeda 等人^[25]利用常规的扩散偶技术通过 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相互转变温度,为热处理提供了参考依据。韩志勇等人^[18]对热处理后炉冷和淬火冷却至室温后的 Fe₈₃Ga₁₇合金进行了中子衍射及差热分析,且研究了相结构变化对 Fe₈₃Ga₁₇合金磁致伸缩性能的影响。结果表明:经淬火处理的样品磁致伸缩系数明显增大,并且随着压力的增加而增大,在 25 MPa 预压力的作用下,饱和磁致伸缩系数达到了 32×10^{-5} ;中子衍射实验结果表明, Fe₈₃Ga₁₇在自高温冷却至室温过程中,在炉冷冷却过程中出现了 DO₃ 相结构,在淬火处理快速冷却至室温的过程中, DO₃ 相被有效地抑制了。

Srisukhumbowornchai 等人^[8]利用铸态的多晶 Fe_{72.5}Ga_{27.5}合金,研究多晶相与磁致伸缩性关系时发现:该合金在 730℃下保温 220 h 后得到 α'' 相,比 875℃下淬火得到的 A2 相的磁致伸缩略有降低;在 650℃下保温 400 h 后得到 DO₁₉相,材料表现出很小的磁致伸缩性能;在 500℃退火 72 h、再在 300℃下退火 266 h 后得到 L1₂相,这时发现合金的磁致伸缩系数为负值。

3 结 语

从目前的研究可知, Fe-Ga 合金材料的磁致伸

缩性能不如 Terfenl-D 合金及 NiMnGa 合金的磁致伸缩性能。所以,现在的关键问题是如何提高 Fe-Ga 合金材料的磁致伸缩性能及对影响磁致伸缩性能的因素进行研究。由于微观结构对材料性能起决定性作用,目前对 Fe-Ga 合金材料微观组织结构方面及力学性能方面的研究比较少,缺乏理论模型及系统性。因此,在微观组织结构及力学性能方面还需要进行大量地研究。热处理工艺对 Fe-Ga 合金的相组织有较大地影响,应进行系统地研究,为以后的生产应用打下基础。

参考文献:

- [1] 刘国栋,李养贤,胡海宁,等. 甩带 Fe₈₅Ga₁₅合金的巨磁致伸缩研究[J]. 物理学报, 2004, 53(9): 3191.
- [2] 李勇胜,张世荣,杨红川,等. Fe-Ga合金磁致伸缩材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2006, 30(5): 667-670.
- [3] KELLOGG R A, FLATAU A B, CLARK A E, et al. Temperature and stress dependencies of the magnetic and magnetostrictive properties of Fe_{0.81}Ga_{0.19} [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91: 7821.
- [4] GURUSWAMY S, SRISUKIUMBOWOMCHAI N, CLARK A E, et al. Strong ductile and low-field-magnetostrictive alloys based on Fe-Ga [J]. Scripta Mater, 2000, 43: 239.
- [5] SRISUKHUMBOWORNCHAI N, GURUSWAMY S. Influence of ordering on the magnetostriction of Fe-27.5%Ga alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91: 5371.
- [6] LIU G D, LIU L B, LIU Z H, et al. Giant magnetostriction on Fe₈₅Ga₁₅ stacked ribbon samples [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84: 2124.
- [7] WU Ruqian. Origin of large magnetostriction in Fe-Ga alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91: 7358.
- [8] SRISUKHUMBOWORNCHAI N, GURUSWAMY S. Large magnetostriction in directionally solidified Fe-Ga and Fe-Ga-Al alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90: 5680.
- [9] BORMIO N C, SATO T R, MUELLER H, et al. Magnetostriction and structural characterization of Fe-Ga-X (X = Co, Ni, Al) mold-cast bulk [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 290-291: 820-822.
- [10] DAI Liyang, CULLEN J, WUTTIG M, et al. Magnetism, elasticity, and magnetostriction of Fe-Co-Ga alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 92: 8627.
- [11] RESTORFF J B, WUN F M, CLARK A E, et al. Magnetostriction of ternary Fe-Ga-X alloys (X = Ni,

- Mo, Sn, Al) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91: 8225.
- [12] CLARK A, HATHAWAY K, WUN F M, et al. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 92: 8621.
- [13] BOZORTH R M. *Ferromagnetism* [M]. New York: Van Nostrand, 1951: 667.
- [14] 龚彦, 蒋成保, 徐惠彬, 等. 硼添加对 Fe-Ga 合金相结构和磁致伸缩的影响 [J]. *金属学报*, 2006, 42(8): 830-834.
- [15] 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.
- [16] KUMAGAI A, FUJITA A, FUKAMICHI K, et al. Magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction in ordered and disordered Fe-Ga single crystals [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 272-276: 2060-2061.
- [17] CLARK A E, WUN FOGLE M, RESTORFF J B, et al. Magnetostrictive properties of Galfenol alloys under compressive stress [J]. *Materials Transactions*, 2002, 43(5): 12.
- [18] 韩志勇, 马芳, 张茂才, 等. Fe₈₃Ga₁₇ 合金热处理过程中的磁致伸缩性能和结构分析 [J]. *北京科技大学学报*, 2006, 28(6): 539-541.
- [19] 刘国栋, 李养贤, 胡海宁, 等. 甩带 Fe₈₅Ga₁₅ 合金的巨磁致伸缩研究 [J]. *物理学报*, 2004, 53(9): 3191-3194.
- [20] 江洪林, 张茂才, 高学绪, 等. 快淬 Fe₈₃Ga₁₇ 合金薄带的显微组织和磁致伸缩性能 [J]. *金属学报*, 2006, 42(2): 177.
- [21] NA S M, FLATAU A B. Magnetostriction and surface-energy-induced selective grain growth in rolled galfenol doped with sulfur [J]. *Smart Structures and Materials 2005; Active Materials: Behavior and Mechanics*, 2005, 5761: 192.
- [22] WUTTIG M, LIYANG D, JAMES C. Elasticity and magnetoelasticity of Fe-Ga solid solutions [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80: 1135.
- [23] BAI Feiming, LI Jiefang, VIEHLAND D, et al. Magnetic force microscopy investigation of domain structures in Fe-x at. % Ga single crystals (12 < x < 25) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98: 023904.
- [24] KAWAMIYA N. Magnetic properties and mössbauer investigations of Fe-Ga alloys [J]. *Phys Soc Jpn*, 1972, 33(5): 1318.
- [25] IKEDA O, KAINUMA R, OHNUMA I, et al. Phase equilibria and stability of ordered b. c. c. phases in the Fe-rich portion of the Fe-Ga system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 347: 198.

Development of magnetostrictive properties of Fe-Ga alloys

ZHANG Guang-rui, JIANG Li-ping, WU Shuang-xia, HAO Hong-bo
(Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014010, China)

Abstract: The magnetostrictive strain mechanism of Fe-Ga alloys was introduced, including the recent development about compositions, preparing processes, microstructures and heat treatment of magnetostrictive material.

Key words: Fe-Ga alloys; magnetostriction; development