

# 甩带 $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ 合金的巨磁致伸缩研究\*

刘国栋<sup>1,2)</sup> 李养贤<sup>1)</sup> 胡海宁<sup>2)</sup> 曲静萍<sup>1)</sup> 柳祝红<sup>2)</sup> 代学芳<sup>2)</sup> 张 铭<sup>2)</sup>  
崔玉亭<sup>2)</sup> 陈京兰<sup>2)</sup> 吴光恒<sup>2)†</sup>

<sup>1)</sup> 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

<sup>2)</sup> 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(2003 年 11 月 27 日收到, 2003 年 12 月 25 日收到修改稿)

利用甩带快淬方法制备了  $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$  合金样品. 测量了样品在沿带片长度方向和厚度方向上的磁致伸缩, 发现其值分别高达  $-1300\text{ppm}$  和  $+1100\text{ppm}$ . 巨大磁致伸缩的获得来源于甩带样品的形状各向异性和合金内部生成的大量短程应变有序以及它们的择优取向. 样品温度特性的测量表明, 在室温附近约  $60^\circ\text{C}$  宽的温度范围, 合金的磁致伸缩数值基本保持不变, 而在高温条件下, 合金具有更大的磁致伸缩.

关键词: 磁致伸缩, Fe-Ga 合金, 甩带快淬

PACC: 7580

## 1. 引 言

磁致伸缩材料是一种在军事、航天等领域有着广泛应用的磁性功能材料. 对于这类材料的研究已经有几十年的历史. 目前广泛应用的磁致伸缩材料是以 Terfenl-D 为代表的稀土金属间化合物. 它们的磁致伸缩值一般在  $1000$  到  $2000\text{ppm}$  之间. 但是由于一般应用中需要单晶材料和很高的磁场, 而且它们本身又有很大的脆性, 这些问题限制了它们的应用. 人们从未停止对新的具有更好性能的磁致伸缩材料的探索. 我们知道, 元素 Fe 的磁致伸缩只有  $20\text{ppm}$  左右. 但是, 近几年人们发现, 非磁性元素 Ga 的掺入能使其磁致伸缩的数值增加十倍乃至几十倍<sup>[1]</sup>. 目前报道的最大 Fe-Ga 合金的磁致伸缩( $3/2\lambda_{100}$ ) 是  $400\text{ppm}$ <sup>[2]</sup>. 其饱和磁场非常小, 只有几百奥斯特. Fe-Ga 合金还有着良好的延展性, 低廉的价格, 很好的温度特性, 所以 Fe-Ga 合金有着巨大的潜在应用价值<sup>[3]</sup>. 虽然如此, 但它的磁致伸缩数值还不足 Terfenl-D 的三分之一. 所以提高 Fe-Ga 合金的磁致伸缩成为人们关注的课题. 本工作采用甩带急冷的方法制备了  $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$  合金, 在不同的测量方向上发现了高达  $-1300\text{ppm}$  和  $+1100\text{ppm}$  的磁致伸缩. 这一数

值是可以和 Terfenl-D 材料的性能相比拟的. 这一发现将使 Fe-Ga 材料更具有实用价值.

## 2. 实验方法

本工作的样品制备方法是: 将纯度在  $99.9\%$  以上的 Fe 和 Ga 单质按所需成分配料后, 在氩气保护下反复电弧熔炼多次. 然后将熔炼的锭子, 放入石英管内, 采用感应加热, 使合金处于熔融状态, 再以  $12\text{m/s}$  的速度进行甩带快淬. 所得样品厚度约为  $50\mu\text{m}$ , 宽度约为  $1.5\text{—}2.0\text{mm}$ . 采用标准电阻应变计技术测量样品的磁致伸缩. 测量方向、磁场方向与薄带方向之间的关系如图 1 所示. 利用 Philip 的 x 射线衍射仪, 测量了薄带自由面的 x 射线衍射图谱和 (200) 极图. 实验所用靶为铜靶, 波长为  $0.15405\text{nm}$ . 磁化曲线利用振动样品磁强计 (VSM) 来测量. 居里温度采用测量交流磁化率的方法得到.

## 3. 结果和讨论

图 2 给出了  $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$  甩带合金的磁致伸缩曲线. 测量中应用磁场的方向始终垂直于甩带带面. 从图 2(a) 可以看到  $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$  甩带合金在沿带面方向上的

\* 国家自然科学基金(批准号 50131010)资助的课题.

† 通讯联系人. 电话 010-82649247.

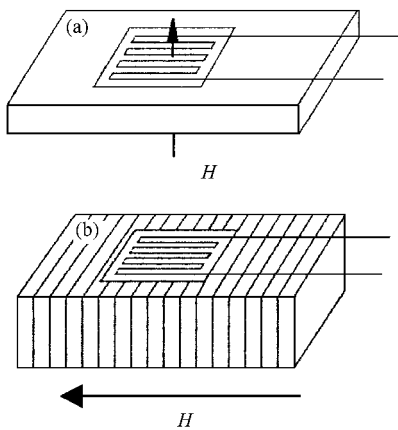


图 1 磁致伸缩的测量方式:磁场方向垂直于带面,测量方向沿带片长度(a),测量方向沿带片厚度(b)

磁致伸缩是非常大的,它的相对长度随磁场的增加而减小,磁致伸缩值达到了 1300ppm.为了测量样品在厚度方向的磁致伸缩,薄带被粘叠在一起,测量横截面上的磁致伸缩(如图 1(b)所示).在这个方向上,形变与沿带面方向的情况相反,是随磁场而增长的,其磁致伸缩值达到了 550ppm(如图 2(a)所示).由于薄带之间是靠胶层互相粘结在一起的,胶层有一定厚度,而测量的磁致伸缩又是样品的相对伸长量,所以在磁致伸缩测量中其测量值要比实际值小.基于我们对薄带厚度和粘叠后样品厚度测量结果的分析,发现胶层平均厚度约为  $50\mu\text{m}$ .也就是说,在磁致伸缩的有效测量范围内,薄带所占厚度约为总体厚度的一半.所以,如果扣除薄带之间胶层的影响,实际磁致伸缩约为 1100ppm(误差小于 10%).

从图 2 也可以明显看到,磁致伸缩值随磁场的变化可以分为三个阶段.在 0—0.3T 范围内是第一阶段,应变缓慢增长,应变值约在几十 ppm 中变化.在 0.3—1.3T 范围内为第二阶段,应变显示出一个跳跃性的变化,应变值由几十 ppm 迅速升高到 1300ppm.当磁化场达到 1.3T 时为第三个阶段.通常在磁致伸缩材料中,当应变值在某一磁场中达到最大时,其值将不再随磁场的增大而有明显的变化.然而,本实验观察到,Fe-Ga 甩带合金在 1.3T 的磁化场中应变达到最大值时,随着磁化场的进一步增加,应变值随磁场的增大而逐渐减小.

相应于磁致伸缩曲线,我们测量了在同样磁场条件下的磁化曲线(图 3 曲线 A 所示).为了对比,我们也给出了样品沿薄带长度方向上的磁化曲线(图 3 曲线 B 所示).从图中可以看到,甩带  $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$

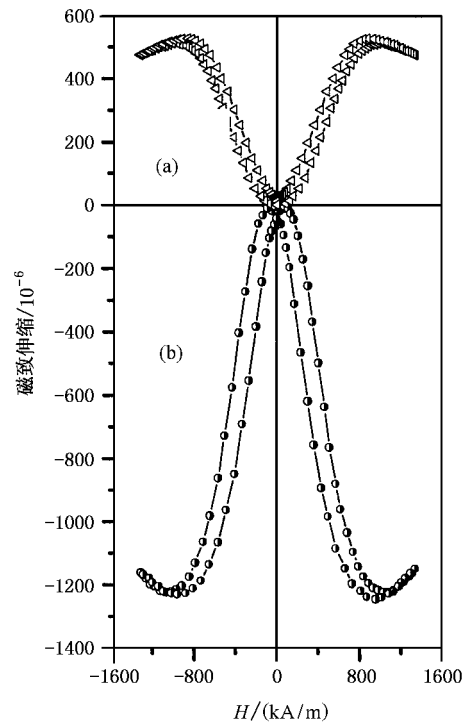


图 2 甩带  $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$  合金在厚度方向(a)和沿带片长度方向(b)上的磁致伸缩曲线

合金的饱和磁化强度是  $160\text{emu/g}$ .而当磁致伸缩达到最大值时(约在 1.3T 磁场中),在相应方向磁场中的磁化强度只有  $140\text{emu/g}$ ,这表明当磁致伸缩值达到最大时分子磁矩并没有完全沿磁场方向排列.对应于磁致伸缩曲线来说就是当磁场大于一定值时(约 1.3T),样品的磁致伸缩数值随着磁矩进一步沿磁场方向排列而减小.对于这一现象将在下面的讨论中给予解释.

元素 Fe 的磁致伸缩只有 20ppm 左右, Ga 元素的掺入,使其磁致伸缩的数值有了巨大的增加. Clark 等认为,这一巨大的增加不是由于传统的磁弹性效应造成的,而是来源于合金中形成的非对称形状 Ga 原子团簇<sup>[4,5]</sup>.图 4 是甩带合金样品自由生长面上的 XRD 图谱.从图中可以清楚的看到(110), (200), (211)三个立方相主峰,说明合金基本保持了  $\alpha\text{-Fe}$  相的 bcc 结构. Wuttig 指出,在这种合金结构中, [100] 方向上的次近邻 Ga-Ga 原子替代对能够引起周围晶格畸变,产生局部应变压,从而形成预马氏体短程应变有序,构成团簇<sup>[5]</sup>.团簇的出现软化了合金的切变模量,并影响了局域磁弹性能密度,从而有利于大磁致伸缩的产生<sup>[5,6]</sup>.通过观察 XRD 图谱,还可以发现所有的衍射峰都发生了劈裂(见图 4 中插

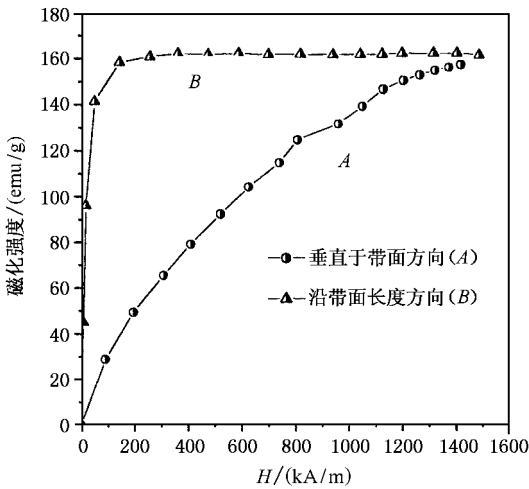


图 3 Fe<sub>85</sub>Ga<sub>15</sub> 薄带合金在不同方向上的磁化曲线

图)。参考 Logross 的工作<sup>[7]</sup>, 可以认为衍射峰的劈裂是因为在甩带 Fe-Ga 合金中生成了短程应变有序。我们知道长时间的退火可以使样品均匀化, 消除不稳定结构。我们的样品经过 750K 三天退火后, 发现磁致伸缩值急剧减小。XRD 的测量结果显示样品衍射峰的劈裂消失, 表明退火消除了合金中的团簇。由此可以相信在合金的巨磁致伸缩产生过程中, 原子团簇的确扮演了重要的角色。

了样品具有很强的各向异性。Fe-Ga 合金的易磁化方向是 [100] 方向<sup>[8]</sup>, 由此不难想象, 当磁场沿薄带厚度方向逐渐增加时, 磁矩先沿 [100] 方向排列, 达到饱和, 相应的在磁致伸缩曲线上观察到了磁致伸缩随磁场的增加而增大。而后随着磁场的进一步增加, 磁矩将离开 [100] 方向, 沿外磁场方向排列, 在这一过程中磁致伸缩将随着磁场的增加而减小。这样我们在磁致伸缩的测量中就观察到了先增大后减小的现象。

值得注意的是, 我们样品的磁致伸缩比目前报道的数值增加了近两倍。对于这一大的增加可以从两个方面来解释: 第一, 薄带样品造成的形状各向异性。事实上, 像上面所提到的那样, 合金带片中所有的磁矩都排列在带面内, 当磁场垂直于带面增加时, 磁矩都将做 90° 转动而对磁致伸缩有所贡献。第二, 大量团簇的出现和择优取向的产生。我们的样品是采用甩带快淬的方法制备的。合金从高温的熔融状态在极短的时间内急速冷却到室温, 在这一过程中样品由液态急速冷却凝结成固态, 在其内部形成了大量的短程有序团簇。通过透射电镜的分析, 我们从

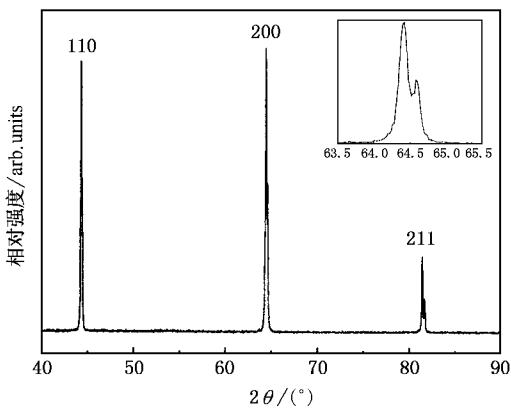


图 4 Fe<sub>85</sub>Ga<sub>15</sub> 薄带合金自由生长面的 x 射线衍射谱(插图是 (200) 衍射峰的放大图形)

我们利用 XRD 极图的方法进一步分析了合金中晶粒的取向, 发现合金颗粒 [100] 轴向在与带面法线 15°—17° 夹角范围内择优取向, 这一结果是与 Clark 等的报道相一致的<sup>[8]</sup>。甩带 Fe-Ga 合金样品的厚度只有 50μm 左右, 其沿厚度方向的退磁因子接近于 1。由于退磁效应的影响, 所有的磁矩排列在带面内。图 3 给出沿不同方向上的磁化曲线, 充分表明

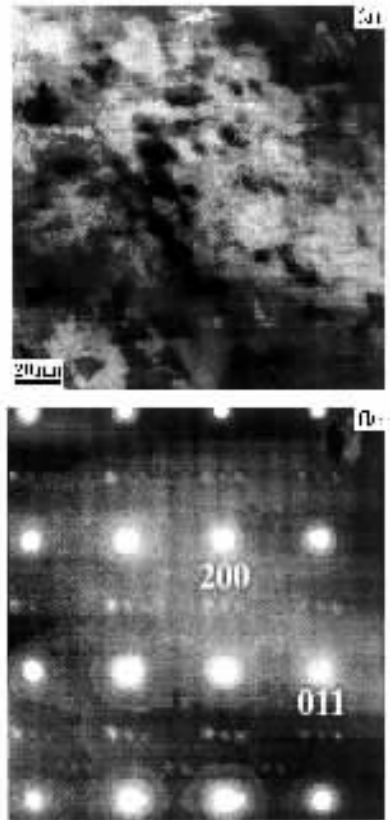


图 5 薄带 Fe<sub>85</sub>Ga<sub>15</sub> 合金的电镜图片: 明场像 (a) (011) 方向的电子衍射图谱 (b)

实验上观察到了大量短程有序结构的存在,初步证明了这一结论.如图5所示电镜照片,图5(a)是明场像,从图中可以看到约5—20nm的黑斑分布在灰色的基体中,相应的在图5(b)中给出了(011)方向衍射图谱,从图中可以看到,除主衍射斑外还出现了一些规律性的弱斑,这些弱斑的出现表明了短程有序在合金中的存在.通过对比粉末样品和带片自由面上的XRD衍射图谱发现,在薄带自由面的衍射谱中(200)劈裂峰的相对强度要大得多,这表明带状样品中团簇具有一定的择优取向.进一步的微观研究正在进行当中.

到高的变化,可以将曲线分为三个阶段.从77K到163K,曲线的斜率很大,表明磁致伸缩值随温度的升高而有较快的增加.从163K开始,饱和磁致伸缩达到一个稳定值,这一稳定值一直持续到321K,跨过了很大的温度范围(约60K).更为值得注意的是,室温正好处于这一温度范围之内,这一点对于实际应用是很有价值的.当温度高于321K时,磁致伸缩的数值随着温度的升高急剧增加.交流磁化率的测量表明合金的居里温度是1016K,这为合金在高温条件下的应用提供了良好的前景.

## 4. 结 论

采用甩带急冷的方法制备了 $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ 合金.测量了样品沿带片长度方向和厚度方向上的磁致伸缩,发现其值分别高达-1300ppm和+1100ppm.如此巨大的磁致伸缩使得Fe-Ga合金更具有实际应用价值.甩带合金中生成了大量的短程应变有序,构成非对称形状Ga原子团簇,这些团簇在材料获得大磁致伸缩中作出了重要的贡献.团簇的择优取向,使得磁致伸缩数值有了进一步的增加.带片的形状各向异性也为磁致伸缩的增加做出了贡献. $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ 合金在室温附近约60K宽的温度范围内,磁致伸缩数值基本保持不变,表现出很好的温度特性.这一点对于实际应用是很有价值的.在高温条件下, $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ 合金产生了更大的磁致伸缩,展示出良好的应用前景.

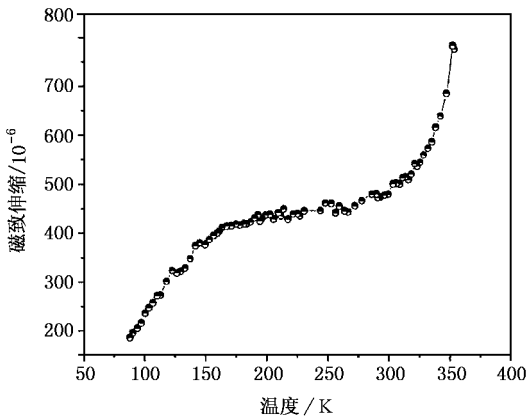


图6  $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ 合金薄带厚度方向上的饱和磁致伸缩随温度变化曲线(测量方式如图1(b)所示)

图6给出了饱和磁致伸缩在77—350K温度范围内的变化曲线.从图中可以看到,随着温度从低

[1] Clark A E, Restorff J B, Wun-Fogle M, Lograsso T A and Schlagel D L 2000 *IEEE Trans. Magn.* **36** 3238  
 [2] Clark A E, Wun-Fogle M, Restorff J B and Lograsso T A 2002 *Mater. Trans.* **43** 881  
 [3] Guruswamy S, Srisukhumbowornchai N, Clark A E, Restorff J B and Wun-Fogle M 2000 *Scripta Mater.* **43** 239  
 [4] Clark A E, Wun-Fogle M, Restorff J B, Lograsso T A and Cullon J R 2001 *IEEE Trans. Magn.* **37** 2678

[5] Wutigg M, Dai L and Cullen J 2002 *App. Phys. Lett.* **80** 1135  
 [6] Cullon J R, Clark A E, Wun-Fogle M, Restorff J B and Lograsso T A 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **226** 948  
 [7] Lograsso T A, Ross A R, Schlagel D L, Clark A E, Restorff J B, Wun-Fogle M 2003 *J. Alloy and Compounds*, **350** 95  
 [8] Cheng S F, Das B N, Wun-Fogle M, Lubitz P and Clark A E 2002 *IEEE Trans. Magn.* **38** 2838

# Giant magnetostriction of melt-spun $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ ribbons<sup>\*</sup>

Liu Guo-Dong<sup>1,2)</sup> Li Yang-Xian<sup>1)</sup> Hu Hai-Ning<sup>2)</sup> Qu Jing-Ping<sup>1)</sup> Liu Zhu-Hong<sup>2)</sup> Dai Xue-Fang<sup>2)</sup> Zhang Ming<sup>2)</sup>  
Cui Yu-Ting<sup>2)</sup> Chen Jing-Lan<sup>2)</sup> Wu Guang-Heng<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *School of Material Sciences and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*

<sup>2)</sup> *State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

( Received 27 November 2003 ; revised manuscript received 25 December 2003 )

## Abstract

Large magnetostrictions of  $-1300$  and  $+1100$  ppm have been obtained in our  $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$  ribbon samples. This was attributed to the shape anisotropy of ribbon and the existence of Ga atom clusters with preferential orientation in the melt-spun  $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$  alloys. A small increase of magnetostriction with increasing temperature was observed between 163 and 321K. However, at higher temperatures, the magnetostriction increases sharply with increasing temperature.

**Keywords** : magnetostriction, Fe-Ga alloy, melt-spun

**PACC** : 7580

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50131010 ).