高<111>取向 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 合金的制备

邓沛然^①, 邓俊彦^②, 言智^①

① 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620;

② 东莞理工学院城市学院实验中心, 东莞 523106

E-mail: peirandeng@yahoo.com.cn

2011-11-16 收稿, 2012-03-22 接受

上海市重点学科建设项目(J51402)资助

摘要 巨磁致伸缩材料 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 沿易磁化轴<111>取向有着远优于其他取向的性能, 探索制备该合金沿<111>取向的方法将提高这类稀土铁材料的应用价值. 当材料在静磁场中凝固时, 尽管 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 的熔点远高于材料的铁磁相变 Curie 点, 理论上这种高熔点的铁磁类材料在不是很强的静磁场作用下有实现易轴取向生长的可能性. 在 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 的凝固实验中, 施加 1 T 的静磁场, 材料在慢凝的过程中获得了平行于磁场方向的高<111>取向. 实验结果证实了理论分析, 这一方法也应适用于其他高熔点铁磁性材料.

关键词

磁致伸缩
凝固
静磁场
取向
易轴

金属间化合物 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 由于其在室温下具有优异的磁致伸缩系数而得到关注^[1-4]. $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 晶体的磁致伸缩性能有着强的各向异性(其中 $\lambda_{111} \gg \lambda_{100}$)^[5], 磁致伸缩性能在很大程度上取决于产品的晶粒取向. 为了获得良好的磁致伸缩性能, 研究人员希望获得在使用方向沿易磁化轴<111>取向的晶体结构. 但在各种定向凝固技术中, 只能获得<112>, <110>的择优取向^[3,6,7]. 运用籽晶技术可以获得<111>取向的 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 晶体^[8,9], 但这种方法对籽晶的要求高, 并且高温熔体中的 Tb 和 Dy 都是极易挥发的, 所以没得到应用.

由于 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 合金的<111>取向同时也是其易磁化轴方向, 有可能在材料加工的过程中, 通过施加磁场使晶粒易轴平行于磁场方向. 用粉末冶金法制备时, 对 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 粉末进行磁场预取向, 在最终产品中<111>取向略占优势^[10]. 在该工艺中磁场预

取向在低于居里点的温度进行.

磁场在凝固过程中对织构影响的研究已经很多^[11], 但对于高熔点磁性材料在凝固过程中如何获得沿易磁化轴或难轴取向的报道却很少^[12,13]. 这些高熔点磁性材料在高于居里点的高温状态具有顺磁磁化各向异性, 因而凝固过程的形核晶粒存在被静磁场作用实现沿易磁化轴的可能性. 这些为数不多的报道都是在强磁场中完成的. Minggawa 等人^[14]在微重力条件下对 ϕ 10 mm $\times$ 2 mm 的 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 样品在凝固过程施加 37 mT 的磁场而获得多晶的<111>织构, 晶粒取向好, 在这种方法中脆性的 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 易在急冷的过程中产生裂纹.

$\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 的居里点是 380℃, 包晶温度为 1240℃, 材料的液固相温度区间远高于居里点, 一般认为在非微重力条件的凝固过程中要数特斯拉以上的强磁场才可能使材料实现沿易磁化轴取向, 可能局限于这种认识,

到目前为止国内外还没有其他研究人员进行相关的研究. 应当注意的是, 抑制金属熔体中由于重力或温度差等导致的紊流并不需要强的静磁场^[15,16]; 文献报道, SmCo 合金在 2.5~5 T 的静磁场中凝固获得沿易磁化轴取向, 但凝固在数秒钟内完成^[13]. 在我们早期的实验中, 用自制的简易磁场进行凝固实验发现, 在 140 mT 的静磁场中缓慢凝固可以获得 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 平行于磁场方向的<111>取向^[17-20], 但取向度不高, 当时由于实验条件限制, 无法继续深入. 但由此可以推断, 适当地提高磁场强度, 在不是很强的静磁场作用的普通重力条件下应能获得高<111>取向度的 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 合金, 现在用实验可以明确证实这一点.

实验在自行设计组装的附加轴向静磁场装置的立式真空炉中进行, 静磁场强度从 0.1~1.5 T 连续可调. 直径为 ϕ 16 mm $\times$ 40 mm 的 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 母合金由德国 MFAS-25 中频真空感应炉熔炼

英文引用格式: Deng P R, Deng J Y, Yan Z. Preparation of $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ alloy with high orientation along <111> (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2012, 57: 2058-2061, doi: 10.1360/972011-1400

而得, 原材料 Tb, Dy 的纯度均大于 99.8%, Fe 为工业纯铁. 将 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 母合金置于内径为 $\phi 16\text{ mm}$ 的 Al_2O_3 管中, 圆柱形试样的轴向平行于磁场方向. 凝固实验在抽真空低于 50 mPa, 氩气 60 kPa 保护条件下进行. 加热母合金, 在 1150~1240℃ 区间以 1.5℃/min 的较慢速度升温, 然后在 1240℃ 保温 30 min. 开启静磁场, 磁场强度为 1 T, 然后炉温以 1℃/min 的速率下降, 炉温降至 1180℃ 时关闭静磁场和加热电源, 随炉冷却, 没有静磁场作用的试样结果作为对比. VHX-600K 超景深三维显微镜用来观察微观结构, Panalytical 的 X'pert 衍射仪对垂直于磁场方向的试样截面进行了取向测定, 采用铜靶, 测试时电压为 40 kV, 电流 40 mA.

图 1(a) 是取自没有静磁场作用的试样垂直于轴线的横截面的衍射结果, 表明在没有静磁场作用时, 从 1240℃ 缓慢冷却, 材料也会产生一定强度的织构, 织构取向以 (113) 取向为主, 有时也会出现 (110) 取向, 但不会有 (111) 取向. 图 1(b) 是垂直于静磁场方向的试样横截面的衍射结果, 结果反映了静磁场对凝固过程晶体取向的控制能力, 在这个试样中, (111), (222), (333) 的衍射强度线三峰兀立, 没有突出的其他面的衍射峰, 其中 (222) 面的衍射强度又远强于 (111) 和 (333) 的衍射强度, (222) 面的衍射强度值达到 8 万多, 这种衍射结果反映, 平行于磁场方向的 (111) 取向已经是绝对优势取向, 其衍射强度远高于我们早期所获得的实验结果^[17,20]. 图 1 (b) 表明多晶组织的试样中绝大部分晶粒及其亚结构平行于磁场方向沿易磁化轴取向.

由于在实验中材料的最高温度仅被加热到 1240℃, 所以组分挥发很少. 在凝固后的组织中没有 RFe_3 相, 且沿轴向成分均匀. 如图 2 所示, 富稀土相从基体析出. 对于 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_x$ 合金, 当 Fe 原子数 $x > 1.93$ 时, 富稀土相开始明显减少, 代之以脆性 RFe_3 相和魏氏体针状组织. 而在传统的定向凝固中, 为了获得高的温度梯度以实现晶体的

连续生长, 熔体温度通常被加热到 1380℃ 以上, Tb 和 Dy 挥发严重, 尤其是 Tb; 在采用籽晶技术生长 (111) 取向的 Tb-Dy-Fe 合金时, 由于生长速度要控制在 5 $\mu\text{m/s}$ 以内, 组织中沿轴向除局部区域, 无法避免 RFe_3 相和魏氏体针状组织. 组分易挥发对材料制备的影响在本实验中是可以忽略的.

上述取向实验在 1 T 静磁场作用下进行, 这一磁场强度已经低于常温下铁磁性材料在粉末冶金法磁场预取向中所用的 1~2 T 的磁场强度. 但是从现有的理论分析入手, 可以得出这样的可能性.

对于可自由旋转的单晶晶粒, 无论该晶粒是铁磁性的还是顺磁性的, 只要存在磁化率的各向异性, 就可能

在磁场作用下实现晶粒按系统能最低取向. 处于悬浮状态的单晶晶粒在磁场作用下沿易磁化轴取向的驱动力是磁各向异性能:

$$\Delta E = \mu_0 \Delta \chi_v V H_A^2 / 2, \quad (1)$$

在这里 μ_0 指的是真空磁导率, $\Delta \chi_v = \chi_{v//} - \chi_{v\perp}$ 是晶体的顺磁磁化率各向异性 (大小和温度有关), V 指的是晶粒的体积, H_A 指的是磁场强度. 当晶粒在高温熔体中形核生长时, 如果 $\Delta E = \mu_0 \Delta \chi_v V H_A^2 / 2 > kT$ 得到满足, 那么从热力学的角度, 形核晶粒的易轴方向将有平行于磁场方向的可能性, k 是波尔兹曼常量 ($1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), kT 代表热扰动能.

当铁磁性材料的温度高于居里点

图 1 未加静磁场(a)和施加静磁场(b)的凝固样品的 XRD 图谱

图 2 试样的金相组织

时处于顺磁状态,磁化率随温度的变化服从居里-瓦斯定理:

$$\chi_p = C / (T - T_p), \quad (2)$$

式中 C 为居里常数, T 为绝对温度, T_p 为顺磁居里温度. 这意味着铁磁性材料在接近熔点的高温状态仍有着相对一般顺磁材料较强的磁化率和各向异性磁化率. 如 SmCo 合金在接近 1200°C 时, $\Delta\chi_v = 2.5 \times 10^{-4}$ [13]. $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ 在

1200°C 左右的磁化率应在 10^{-4} 数量级左右, 这里取 $\Delta\chi_v = 10^{-5}$, 外静磁场强度 1 T , 即 $7.96 \times 10^5\text{ A/m}$, 可得磁矩驱动形核晶粒取向运动的临界体积 $V_c = 5.25 \times 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}^3$; 即便在外静磁场为 0.1 T 时, 临界体积 $V_c = 5.25 \times 10^{-1}\text{ }\mu\text{m}^3$, 均远小于完全凝固后晶粒的体积. 这一计算结果反映在小于 1 T 的静磁场中, 静磁场诱导凝固过程中的晶粒取向是可能的.

实验结果证实了, 在普通重力状

态下, 在并不是很强的静磁场中凝固可以获得高取向度的 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}\langle 111 \rangle$ 取向, 实验所用的 1 T 的磁场强度是易于实现的. 考虑到这些高熔点的材料在非常接近熔点的高温状态, 形核晶粒处于强度极低的软塑性, 形核晶粒旋转取向的实现必须处于自由的悬浮状态, 因而对凝固状态的控制是在磁场中凝固获得高的沿易磁化轴取向的关键所在.

参考文献

- Westwood P, Abell J S, Clark A E, et al. Microstructure and magnetostriction in rare earth-iron alloys. *J Appl Phys*, 1988, 64: 5414–5417
- Savage H, Abbundi R, Clark A E, et al. Permeability, magnetomechanical coupling and magnetostriction in grain-oriented rare earth-iron alloys. *J Appl Phys*, 1979, 50: 1674–1676
- Verhoeven J D, Gibson E D, McMasters O D, et al. The growth of single crystal Terfenol-D crystal. *Metall Trans A*, 1987, 18A: 223–231
- Jiles D C. The development of highly magnetostrictive rare earth-iron alloys. *J Phys D: Appl Phys*, 1994, 27: 1–11
- Teter J P, Clark A E, McMasters O D. Anisotropic magnetostriction in $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$. *J Appl Phys*, 1987, 61: 3787–3789
- Shi Z X, Chen Z M, Wang X H, et al. Directionally solidified $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}(\text{MyFe}_{1-y})_{1.9}$ giant magnetostrictive materials and their applications in transducer. *J Alloys Compd*, 1997, 258: 30–33
- Ji C C, Li J G, Ma W Z, et al. Preparation of Terfenol with precise $\langle 110 \rangle$ orientation and observation of the oriented growth crystal morphology. *J Alloys Compd*, 2002, 33: 291–295
- Wu G H, Zhao X J, Jiang W, et al. $\langle 111 \rangle$ oriented and twin-free single crystal of Terfenol-d grown by Czochralski method with cold crucible. *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 2005–2007
- Mei W, Yoshizumi M, Okane T, et al. Crystal growth of giant magnetostrictive Tb-Dy-Fe alloy. *J Alloys Compd*, 1997, 258: 34–38
- Mei W, Umeda T, Zhou S, et al. Preparation and magnetostriction of Tb-Dy-Fe sintered compacts. *J Magn Magn Mater*, 1997, 174: 100–108
- 马衍伟, 肖立业, 严陆光. 强磁场条件下材料制备及其研究进展. *科学通报*, 2006, 51: 2825–2829
- De Rango P, Lees M, Lejay P, et al. Texturing of magnetic materials at high temperature by solidification in a magnetic field. *Nature*, 1991, 349: 770–771
- Légrand B A, Chateigner D, Perrier D, et al. Orientation by solidification in a magnetic field: A new process to texture SmCo compounds used as permanent magnets. *J Magn Magn Mater*, 1997, 173: 20–28
- Mingawa H, Kamada K, Nagai H, et al. Synthesis of $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ magnetostrictive alloy by unidirection solidification in a magnetic field and microgravity. *J Magn Magn Mater*, 2002, 248: 230–235
- Utech H P, Flemings M C. Elimination of solute banding in indium antimonide crystals by growth in a magnetic field. *J Appl Phys*, 1966, 37: 2021–2025
- Chedzey H A, Hurlle D. Avoidance of growth-striae in semiconductor and metal crystal grown by zone-melting techniques. *Nature*, 1966, 210: 933–934
- Deng P R, Li J G, Xu Z M. Study on the melt-textured technique in a magnetic field for giant magnetostrictive materials R-Fe alloy. *Mater Sci Eng A*, 2006, 419: 39–44
- Deng P R, Li J G. Slow cooling conditions for texturing ferromagnetic materials by solidification in a magnetic field. *Scripta Mater*, 2006, 55: 747–750
- Deng P R, Li J G, Xu Z M. Texture evolution of Terfenol-D by solidification in a magnetic field. *J Appl Phys*, 2006, 100: 053905
- 邓沛然, 李建国, 许振明. R-Fe 合金在磁场中凝固的研究. *中国有色金属学报*, 2006, 12: 289–295

Preparation of $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ alloy with high orientation along $\langle 111 \rangle$

DENG PeiRan¹, DENG JunYan² & YAN Zhi¹

¹ School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

² Lab Center, City College, Dongguan University of Technology, Dongguan 523106, China

In regard to giant magnetostrictive materials, the $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ alloy with easy magnetic axes along the $\langle 111 \rangle$ orientation, is greatly superior in applications to that those of other orientations. Investigations exploring new methods to prepare this alloy with strong $\langle 111 \rangle$ orientation would be of benefit, as they would enhance the application merits of those Re-Fe materials. Although the melting pointing of this ferromagnetic alloy is far above its Curie point, under average magnetic fields, there is a theoretical possibility of achieving crystal growth along the easy magnetic axes during solidification. In experiments to solidify this alloy, a static magnetic field of 1 T was applied, and under slow-cooling conditions a strong $\langle 111 \rangle$ orientation paralleling the field was obtained. Results from follow-up experiments confirmed the theoretical analysis. This preparation technique could also be used for other magnetic materials, especially ferromagnetic materials.

magnetostrictive, solidification, static magnetic field, orientation, easy magnetization axis

doi: 10.1360/972011-1400