

粉末烧结法制备 $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 磁致伸缩复合材料

江民红, 顾正飞, 刘心宇, 成钧, 周秀娟

(桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系, 广西 桂林 541004)

摘要: 采用粉末烧结法制备了 $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 磁致伸缩复合材料, 研究了烧结温度对烧结体的显微结构、相组成、磁致伸缩、抗压强度等性能的影响。研究表明, 600 °C 烧结时, 烧结体中仍主要存在 Al 与 GMM 合金相, 烧结获得较理想的相分布状态。随着烧结温度的增加, 复合体中非 GMM 相越来越多, 原始相减少。当 1200 °C 烧结时, 烧结体中主要存在杂相, 已几乎没有 GMM 相。随着烧结温度的增加, 复合材料的 λ_s 和抗压强度明显下降, 烧结温度为 600 °C 时, 烧结体的 λ_s 和抗压强度最大, 分别为 405×10^{-6} 和 61.7 MPa。其不足是, 复合材料仍呈现明显的脆性特征。

关键词: 粉末烧结; 磁致伸缩; $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$; 复合材料; 脆性

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2009)03-0013-04

与传统的声学材料压电陶瓷 (PZT) 或 Ni_2C 等磁致伸缩材料相比, 稀土-铁系超磁致伸缩材料 (GMM) 具有更优异的性能, 例如, 在室温下就具有巨大的磁致伸缩应变, 应变高达 $1500 \sim 2000 \times 10^{-6}$, 为压电陶瓷的几倍, Ni_2C 的几十倍, 具有高的能量密度 ($14000 \sim 25000 \text{J/m}^3$) 和高的能量转化效率。此外 GMM 还具有声速低、软磁性好、磁各向异性抵消等特点, 同时其居里温度高达 600~700K。因此, Terfenol-D 在水声换能器、大功率执行器、控制器、有源消振以及力、位移传感器等方面得到了越来越广泛的应用。^[1~7]

当然, GMM 也存在一些缺陷, 如脆性过高、高频涡流效应及相对高的饱和场等, 引起了国内外科学家们的广泛关注。如为了降低涡流效应, 发明了树脂粘结稀土铁系超磁致伸缩复合材料 (GMPC)^[8]。虽然 GMPC 能够显著减少涡流效应, 同时具有成本低、成型性好、磁致伸缩量仍保持较高的量值等优点, 但由于 GMPC 复合材料的基体普遍采用的仍是脆性较大的环氧树脂, 因此脆性仍然制约着 GMM 的实用化。因此, 克服 GMM 的脆性成为 GMM 的一个研究热点。为了改善 GMM 的力学性

能, 通常用韧性金属进行掺杂, 如以 Al 元素来替代部分 Fe。研究表明, Al 对 Fe 的替代提高了电阻率、抗压强度和延展性, 降低了各向异性, 同时保持较大的磁致伸缩系数, 不失为一种研究方向^[9~12]。本研究则根据 Al 的延展性好、熔点低、物丰价廉等特点, 首次以 Al 为基体, 采用粉末烧结法制备了 $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 磁致伸缩复合材料, 并研究了烧结温度对烧结体的显微结构、相组成、磁致伸缩性能、密度等性能的影响。就目前所掌握的资料看, 以 Al 为基体, 采用粉末烧结法制备 $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 磁致伸缩复合材料的研究鲜见报道^[13]。

1 实验方法与步骤

采用纯度为 99.95% 的 Tb、Dy 与纯度为 99.9% 的纯铁, 按摩尔比为 0.3: 0.7: 1.95 配料 (考虑稀土烧损 Tb 5%, Dy 5%), 将配好的料置于真空非自耗电弧炉中充氩熔炼, 炉体真空度为 6×10^{-3} Pa 为使成分均匀, 翻熔 3 遍, 制得合金铸锭。然后, 在无水乙醇介质保护下破碎, 用石油醚清洗三遍, 晾干, 筛分成尺寸为 0~125 μm 的合金颗粒。将所得合金颗粒与纯度为 99.99% 纳米 Al 粉按质量比为 9:1 配料, 充分混合均匀后, 在 450 MPa 的压力下压制成型, 保压 1 min 后卸压, 脱模得棒状坯体。将所得坯样分别真空密封于石英管中, 依次在 600 °C, 700 °C, 800 °C, 1000 °C 和 1200 °C 下保温烧结 4 h 随炉冷却获得烧结体试样, 所

收稿日期: 2008-09-02 修订日期: 2008-10-16

基金项目: 广西自然科学基金资助项目 (桂科基 0575095);

国家自然科学基金资助项目 (50661002)

作者简介: 江民红 (1978—), 男, 讲师, 主要研究领域为磁性功能材料, (E-mail) jnhsj@tm.com。

有样品尺寸均被加工成 $\phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。

采用 Noran 能谱仪对合金样品进行成分分析; 采用 D/max-3B 型 X 射线衍射仪对合金样品进行物相与结构分析; 用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察合金颗粒形貌、复合材料的组织形貌; 采用电阻应变片技术测量样品的磁致伸缩系数; 用排水法测量试样的密度; 采用 WDW-E100 型电子式万能试验机测试抗压强度。

2 实验结果与讨论

2.1 复合材料的物相与显微结构分析

利用扫描电镜-能谱仪对退火合金进行成份分析, 知其平均成分为 $\text{Tb}_{0.32}\text{Dy}_{0.75}\text{Fe}_{1.95}$, 如表 1 所示。可见, 所制备的合金中各元素摩尔比与实际配比 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 偏差较小。由合金粉末的 XRD 谱 (图 1) 知, 所制合金样品为 MgCu 型 Laves 相结构, 为 ReFe_2 相。

图 1 为 $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 复合材料粉末的 XRD 图谱。由图 1 可知, 烧结温度对烧结体的物相结构具有很大的影响。在 600°C 下烧结, 烧结体为大量 ReFe_2 相与少量 Al 相共存, 700°C 烧结时开始出现少量富 Al 的杂相, 随着烧结温度的继续增加, 杂相越来越多。 1000°C 烧结前, $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 复合材料主要由 ReFe_2 , AlReFe_3 , Al_2Re , AlRe 等多相组成。说明经过高温烧结后, Al 已和 GMM 合金中的稀土 Re 或 Fe 发生固溶反应, 生成 AlReFe_3 , Al_2Re 等一些金属间化合物, 并且随着烧结温度的增加, 富 Al 相的衍射峰的强度则亦步亦趋, 而 GMM 相 (ReFe_2) 衍射峰则相应减弱, 说明复合体中非 GMM 相渐增多, 而 GMM 相则相应地减少。这是因为烧结是在 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 时发生的, 烧结温度已超过 Al 的熔点 (约 660°C), 为液相烧结, 此时 Al 原子的扩散能力很高, 可以与 GMM 相中的各类原子形成金属间化合物。当烧结温度为 1200°C 时, 烧结体中几乎已不存在 GMM 相, 且杂相峰也发生了显著改变, 说明此时 GMM 相分解, 并与 Al 发生合金化重组, 生成新的杂相, 主要有 Al 单质、 AlFe 或 AlRe , AlReFe 系二元和三元合金及氧化物。这是因为, 此时的烧结温度已接近 GMM 合金中各元素的熔点, 各元素间的扩散能力极大, 为达到新的热力学平衡, 生成新的上述二元和多元系金属间化合物及氧化物。

图 2 为 $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 复合材料烧结体的背散射 (EBSD) 照片-材料的成分像。由图可知, 所有

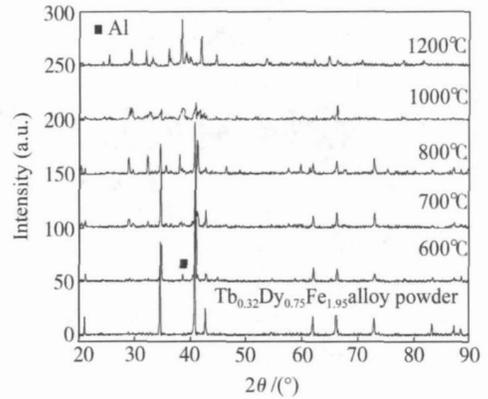


图 1 $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 复合材料粉末的 XRD 谱
Fig. 1 X-rays diffraction patterns of $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ composites powder

复合材料的成分相均由多相组成, 且随着烧结的增加, 烧结体的相组成趋于复杂, 这与上述的 XRD 分析结果相吻合。结合 XRD 分析结果可知, 600°C 烧结时, 仍主要存在 Al 与 GMM 合金相, 两相结合紧密, Al 相除了以网状形式包络 GMM 相外, 还部分以球状相分散在基体相间, 说明此温度下烧结获得较理想的相分布状态, 但 Al 相的分散均匀性仍有待提高; $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 烧结时, 杂相开始增多, 原始相减少, 相与相间结合变差, 温度越高越严重, 这主要是主相之间生成了结合差的脆性金属间化合物, 如主相界面间的小颗粒相 (如图 2 所示); 当在 1200°C 烧结时, 烧结体中主要存在杂相, 并有氧化物生成, 此时已没有 GMM 相。由于 Al 的熔点约为 660°C , 由此可以判断, 略低于 Al 的熔点时烧结可以获得较好的显微组织及物相结构, 高于 Al 的熔点烧结则反之, 温度越高, 烧结体显微结构越差。

2.2 复合材料的性能分析

图 3 为各样品的磁致伸缩系数 (λ) 与外磁场 (H) 的关系曲线。图 4 为样品的饱和磁致伸缩系数 (λ_s) 与烧结温度 (T) 的关系曲线。由图 3、4 可以看出, 烧结温度为 600°C 时, 烧结体的 λ_s 最大, 为 405×10^{-6} , 随着烧结温度的增加, 复合材料的 λ_s 明显下降。这是 600°C 时, 相与相之间结合紧密, 结合层薄, 磁致伸缩传递效果较好; 高温烧结时, 因为脆性的金属间化合物等杂相的增加, 使相间结合力减弱, 从而影响磁致伸缩的传递, 导致性能稍有下降; 特别 1200°C 时, 烧结体中几乎不存在 GMM 主相, 因而磁致伸缩特差。压缩实验 (如表 2 所示) 表明, 600°C 烧结时烧结体的抗压强度为 61.7MPa , 均大于其它温度下烧结的样品, 从而进一步验证了上述分析。与纯 GMM 合金相比^[14], $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 复合材

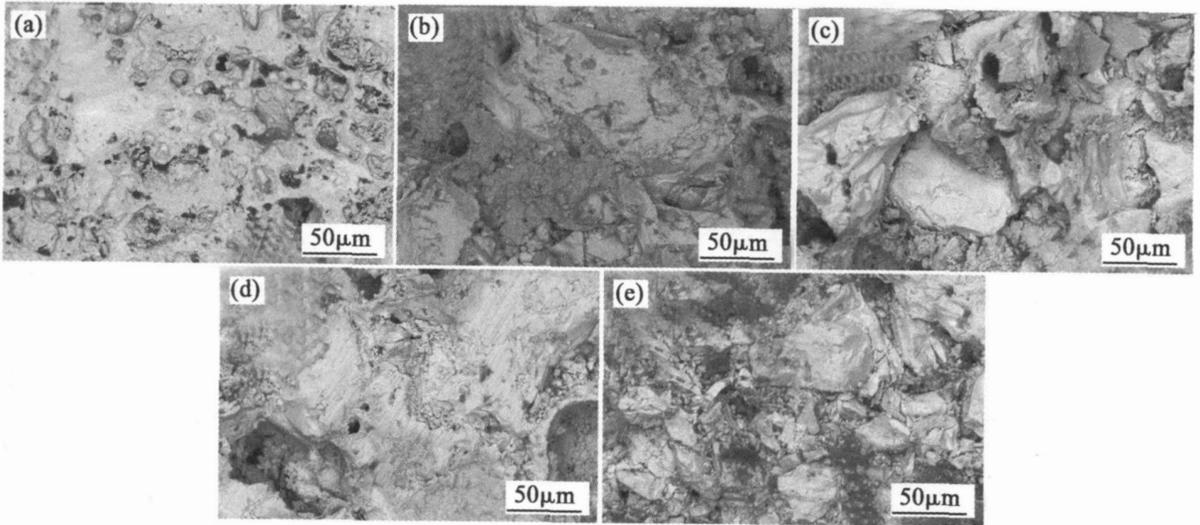


图 2 不同烧结温度下的 $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 复合材料的背散射 (EBSD) 照片

Fig. 2 EBSD pictures of microstructures for $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ composites sintered at different temperature (a) 600°C; (b) 700°C; (c) 800°C; (d) 1000°C; (e) 1200°C

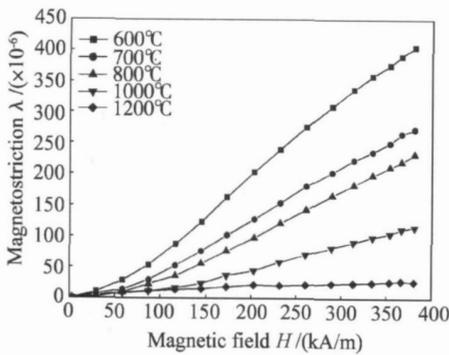


图 3 样品磁致伸缩系数与外磁场关系曲线

Fig. 3 Variation of λ with H for composites sintered at different temperature

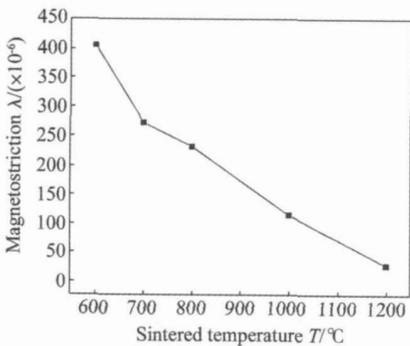


图 4 烧结温度与饱和磁致伸缩系数 (λ_s) 关系曲线

Fig. 4 Variation of saturation magnetostriction for composites sintered at different temperature

料的磁致伸缩性能均较差。但在 GMM 合金中适当增加 Al 除可以保持一定的磁致伸缩外, 还可减少稀土等贵金属的含量。其不足是, 复合材料仍呈

现明显的脆性特征 (如图 5 所示)。表 1 列出了各实验样品的物理性能参数。

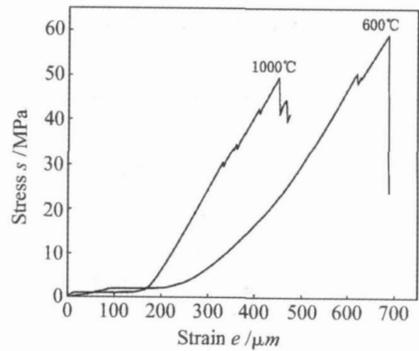


图 5 烧结体的压缩曲线

Fig. 5 Compression curve of the composites sintered

3 结论

(1) 以 Al 为基体、采用粉末烧结法制备了磁致伸缩性能较好的 $\text{Al/Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 磁致伸缩复合材料。

(2) 600°C 烧结时, 烧结体中仍主要存在 Al 与 GMM 合金相, 且获得较理想的相分布状态。700~1000°C 烧结时, 杂相开始增多, 相与相间结合差, 温度越高越严重。当 1200°C 烧结时, 烧结体中主要存在杂相, 其中含有氧化相, 已几乎没有 GMM 相。

(3) 随着烧结温度的增加, 复合材料的 λ_s 明显下降, 烧结温度为 600°C 时, 烧结体的 λ_s 最大, 为 405×10^{-6} 。随着烧结温度的增加, 复合材料的抗压

表 1 实验样品的一些物理性能参数
Table 1 Property parameters for research samples

Sintering temperature $T / ^\circ\text{C}$	600	700	800	1000	1200
Saturation magnetostriction $\Lambda_s / (\times 10^{-6})$	405	273	232	115	27
Experiment density $\rho / (\text{g}/\text{cm}^3)$	5.50	5.93	6.59	5.11	5.34
Compressive strength σ / MPa	61.71	42.03	38.09	30.50	30.78

强度明显下降, 600°C 烧结时烧结体的抗压强度最大, 为 61.71 MPa

(4) 在 GMM 合金中适当增加 Al 除可以保持一定的磁致伸缩外, 还可减少稀土等昂贵金属的含量。其不足是, 复合材料仍呈现明显的脆性特征。

参考文献:

- [1] EVANGELOS Hristoforu, AHHRODITE Ktena. Magnetostriction and magnetostrictive materials for sensing applications [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2007, 316(2): 372–376
- [2] 詹茂盛, 丁乃秀, 鲁云华. 聚合物及其复合材料磁致伸缩性能的研究进展 [J]. *材料工程*, 2005, (7): 59–62
- [3] 贺西平, 李斌, 周寿增. 稀土超磁致伸缩材料及其高效应用方法 [J]. *兵器材料科学与工程*, 1998, 21(3): 61–65
- [4] MORTENSEN Anthony P, MARCELO J. Broadband acoustic transducer driven by magnetostrictive composite rod and electrostrictive stack [J]. *Journal of Sound and Vibration* 2007, 307(3–5): 983–987
- [5] EERENSTEIN W, MATHUR N D, SCOTT J E. Multiferroic and magnetoelectric materials [J]. *Nature* 2006, 442(7104): 759–763
- [6] 朱业超, 江民红, 杨平生. 双向定向凝固超磁致伸缩材料的磁性能研究 [J]. *稀土*, 2005, 26(1): 42–46
- [7] OLABIA G, GRUNWALD A. Design and application of magnetostrictive materials [J]. *Materials & Design* 2008, 29(2): 469–473
- [8] 江民红, 杨平生. 超磁致伸缩复合材料及其在超声中的应用 [J]. *国外金属热处理*, 2003, (4): 10–15
- [9] DU J, WANG JH, TANG C C, *et al*. Magnetostriction in twin-free single crystals $\text{Tb}_y\text{Dy}_{1-y}\text{Fe}_2$ with addition of aluminum or manganese [J]. *Appl Phys Lett* 1998, 72(4): 489–491
- [10] PRAJAPATI K, JENNER A G, SCHUZE M P, *et al*. Magneto-mechanical behaviour of rare iron-aluminum compounds [J]. *Appl Phys* 1993, 73: 6171–6174
- [11] PRAJAPATI K, JENNER A G, GREENOUGH R D, *et al*. Magnetoelastic behaviour of aluminum substituted terbium at elevated temperature [J]. *IEEE Trans Magn*, 1995, 31(6): 3976–3978
- [12] 郑小平, 张佩峰, 李发伸, 等. $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ 合金的磁性、磁致伸缩和 Mössbauer [J]. *兰州大学学报 (自然科学版)*, 2007, 43(3): 101–105
- [13] 徐建林, 李红卫, 杨红川, 等. 粉末冶金法制备稀土超磁致伸缩材料的研究 [J]. *中国稀土学报*, 2006, 24(3): 323–326

Preparation of Al/Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95} Magnetostrictive Composites by Powder Sintering Process

JIANG Min-hong GU Zheng-fei LIU Xin-yu CHENG Jun ZHOU Xiu-jian

(Department of Information Material Science and Engineering Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China Guangxi)

Abstract Using powder sintering process Al/Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95} composites were prepared. Dependence of sintering temperature on the microstructure, phases, magnetostriction and mechanical property of composites were investigated. The results show that there mainly are ReFe₂ and Al phases in the composites sintered at 600 °C. The sintered body has good microstructure. And ReFe₂ phases reduce accordingly with the increasing of sintering temperature. There are mainly different impurity phases in the composites sintered at 1200 °C. With the increasing of sintering temperature, magnetostriction and compressive strength of composites decrease evidently. When the sintering temperature is at 600 °C, the magnetostriction and the compressive strength of the composites are 405×10^{-6} and 61.71 MPa respectively. But it is a pity that the Al/Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95} composites are still fragile.

Key words powder sintering; magnetostriction; Al/Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95} composites; brittleness