

微量 B 元素添加对 Fe₈₁Ga₁₉ 合金磁致伸缩性能的影响

郝宏波¹, 魏宗英^{1,2}, 龚沛², 乔禹¹, 姚特¹, 李晓^{1,2}

(1. 包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

(2. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 采用真空熔炼法制备(Fe₈₁Ga₁₉)_{1-x}B_x(x=0,0.06,0.10,0.15,0.20)系列铸态合金, 通过 X 射线衍射、扫描电镜及配套的能量色散谱、金相显微镜表征合金的微观结构、形貌及成分, 利用电阻应变片法测量合金的磁致伸缩性能。结果表明, 微量的 B 元素添加提高了合金的磁致伸缩性能, 在 x=0.10 时达到最大饱和磁致伸缩值 $\lambda_s=138\times10^{-6}$ 。(Fe₈₁Ga₁₉)_{1-x}B_x 合金结构以 α -Fe 体心立方为主。B 元素的添加, 一部分进入晶格间隙, 引起晶格畸变, 提高合金磁致伸缩性能, 另一部分以富 B 析出相的形式分布在晶粒内部; 合金添加 B 元素后, 晶粒变为对磁致伸缩性能有利的大柱状晶, 大柱状晶由于晶界少, 减少阻碍磁畴运动的因素, 有利于合金的磁致伸缩性能。

关键词: FeGa 合金; B 掺杂; 磁致伸缩

中图法分类号: TM271

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4265-05

2000 年 Clark 等人发现将非磁性的 Ga 元素添加至铁中, 得到的单晶合金能够产生较纯铁高约 10 倍增幅的磁致伸缩性能^[1,2], Fe-Ga (Galfenol) 合金开始成为研究热点, 与 Terfenol-D、铁基磁致伸缩合金、铁氧体相比, 因其低饱和磁场下的大磁致伸缩、较高的机械强度、良好的延展性和温度特性, 更加适用于应用器件的设计和制备, 受到了人们越来越多的关注。

由于单晶制备困难, 研究者们试图通过改变镓含量及热处理工艺进一步提升铁镓多晶合金的性能, 研究发现不同 Ga 含量的铸态多晶 Fe-Ga 合金中, Fe₈₁Ga₁₉ 合金的饱和磁致伸缩系数最大^[3], 达到 93×10^{-6} 。Fe₈₁Ga₁₉ 合金的饱和磁致伸缩性能与不同热处理的关系^[4]为: 水冷态>空冷态>炉冷态。

将合金制备成薄带可以降低装置使用过程的涡流损失^[5], Fe-Ga 二元合金室温塑性较差, 微合金元素的添加能够显著提升 Fe-Ga 合金的机械性能, 有利于 Fe-Ga 合金薄带的制备加工。前期研究人员发现, Al、Co、Si、Ge 和 Cu 等元素的添加对合金的磁致伸缩性能影响不大^[6-8], 少量稀土元素如 Tb、Dy、Y 的添加能够改善铸态合金晶粒形状和取向, 提高磁致伸缩性能^[9-11]。

考虑到 B 原子半径小, 与 Ga 属于同一主族且外

层电子结构相同^[12], 推测添加 B 到 Fe-Ga 合金中可以在不降低 FeGa 合金磁致伸缩性能的情况下改善其力学性能, 因此研究人员也对 B 元素添加进行了研究。已有的结果发现 B 元素的添加能够使 Fe-Ga 合金的磁致伸缩性能提高约 2 倍, 达到 92×10^{-6} ^[6,13,14], 使合金的饱和磁场增加约 3 倍^[15], 提高合金在恒定场下的对压应力的敏感性 d_{33}^* ^[16]。同时添加微量 B 元素能够大幅提高 Fe-Ga 合金的室温力学性能, 增加合金的室温塑性^[15,17,18], 使抗拉强度达到 548 MPa, 延伸率达到 3.56%。

鉴于文献中 B 元素加入前的 FeGa 基体合金性能较低, 添加 B 元素后的性能提升是否完全为 B 元素影响尚需进一步证明。本实验通过掺杂微量 B 元素, 研究 B 的含量变化对 Fe-Ga 合金微观形貌及结构的影响, 探究影响合金磁致伸缩性能的规律和机理。

1 实验

选择纯度为 99.99% 的 Fe、Ga 和 50% BFe 金属作为原料, 按每个成分 80 g 配制(Fe₈₁Ga₁₉)_{1-x}B_x(x=0,0.06, 0.10,0.15,0.20)系列合金, 其中 x 为原子分数 (at%)。选择非自耗电弧炉冶炼合金, 抽真空度低于 5×10^{-2} Pa 后用 Ar 气洗炉, 进行 2 次洗炉后充入 Ar 气保护开始

收稿日期: 2022-01-08

基金项目: 内蒙古自然科学基金重大项目 (2018ZD10); 内蒙古关键技术攻关项目 (2021GG0245)

作者简介: 郝宏波, 男, 1981 年生, 硕士, 高级工程师, 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030, 电话: 0472-5179336, E-mail: hhbo1981@126.com

冶炼。当合金熔化完毕后冶炼 1 min, 每个合金锭翻转 2 次, 保证合金冶炼充分、成分均匀。

利用电火花线切割机切割测试试样, 尽量保证每个铸锭取样位置一致。采用电阻应变片法测试合金的磁致伸缩性能, 磁致伸缩试样尺寸为 12 mm×8 mm×2 mm, 长度方向沿铸锭冷却方向, 取样位置接近样品中心, λ_{\parallel} 和 λ_{\perp} 分别是应变片长度方向平行于磁场方向和垂直于磁场方向测量; 利用 X-Pert Pro 型 X 射线衍射仪分析合金物相并确定晶体结构, XRD 试样 15 mm×15 mm。利用 Sigma500 场发射扫描电子显微镜及配套的能量色散谱(EDS)、金相显微镜, 可以得到合金显微组织及微区成分。

2 结果及讨论

2.1 磁致伸缩性能

图 1 为 $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ ($x=0, 0.06, 0.10, 0.15, 0.20$) 合金的磁致伸缩性能测试结果。图 1a 为该系列合金饱和磁致伸缩值 λ_s 与 B 含量的关系, 饱和磁致伸缩值通过公式 $\lambda_s=2/3(\lambda_{\parallel}-\lambda_{\perp})$ 计算。掺杂微量的 B, 可以显著提高 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金的饱和磁致伸缩性能, 随着 B 含量的增加, $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ 合金的饱和磁致伸缩值呈现先增加后降低的趋势, 其中 $x=0.10$ 时饱和磁致伸缩值 (λ_s) 最高为 138×10^{-6} , 比 $x=0$ 时的 81×10^{-6} 提高了 70.4%。

图 1b 是合金的磁致伸缩曲线, λ_{\parallel} 为应变片方向平行于磁场方向的磁致伸缩值, λ_{\perp} 为应变片方向垂直于磁场方向的磁致伸缩值。从图中可以看出, $x=0.10$ 合金平行磁致伸缩值 λ_{\parallel} 最大, 为 171×10^{-6} ; 垂直磁致伸缩值在 $x=0.15$ 最大, 为 -72×10^{-6} 。 $x=0.06, 0.10$ 时合金最先达到饱和, 饱和磁场为 $1100 \times 79.6 \text{ A/m}$, 比 $x=0$ 时的饱和磁场降低了 21.4%, B 的添加有利于降低合金的饱和磁场; 并且在低磁场范围内 ($< 1000 \times 79.6 \text{ A/m}$), $x=0.06 \sim 0.20$ 合金均大于 $x=0$ 合金的磁致伸缩值, 表明 B 的添加提高了合金在低场下的磁致伸缩性能。

磁致伸缩值随磁场的变化为动态磁致伸缩系数 d_{33} , 也称为压磁系数, 可以按照公式 $d_{33}=d\lambda/dH$ 对合金磁致伸缩曲线计算求导^[19], 得到合金的动态磁致伸缩系数拟合曲线, 表示合金磁致伸缩性能对磁场变化的敏感度。图 1c 为通过这种方式计算得到的 $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ 合金动态磁致伸缩系数拟合曲线, 随 B 含量的增加, 合金对磁场的最高敏感度先增加后降低, 在 $x=0.10$ 时敏感度最高。在 $0 \sim 800 \times 79.6 \text{ A/m}$ 磁场范围内, $x=0.06 \sim 0.20$ 的合金 d_{33} 均高于 $x=0$ 合金; 磁场 $H > 800 \times 79.6 \text{ A/m}$ 时, $x=0.15$ 合金的 d_{33} 最大, 添加 B 可以提高合金的动态磁致伸缩系数 d_{33} 。

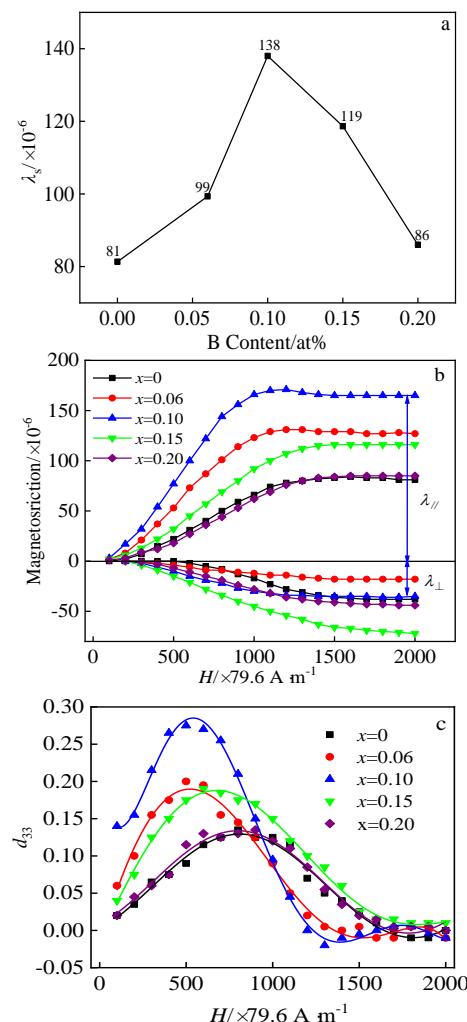


图 1 $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ ($x=0, 0.06, 0.1, 0.15, 0.20$) 合金磁致伸缩性能
Fig.1 Magnetostriuctive properties of $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ ($x=0, 0.06, 0.1, 0.15, 0.20$) alloys: (a) saturation magnetostrictive curve, (b) magnetostrictive curves of the alloys, and (c) fitting curves of dynamic magnetostrictive coefficient

具有优良磁致伸缩性能的 $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ 系列合金为开发非接触、体积小、高分辨率、高精度、高可靠性要求的传感器^[20]以及具有高换能效率、高可靠性、面向应用环境的换能器等提供了一种材料选择。

2.2 XRD 分析

图 2 为该系列合金的 X 射线衍射图谱, 衍射特征峰主峰为分别在约 44°、64°、81° 处的 (110)、(200) 及 (211), 通过查找 ICDD-PDF 数据库, 确定该系列合金以无序 α -Fe 体心立方结构 (A2 相) 为主, 该结构有利于合金的磁致伸缩性能, 其晶体取向首选沿 [110] 方向^[21-24]。

表 1 为合金 XRD 图谱的 (110) 峰角度、合金晶格常数 a 及相对峰强度比 I_{200}/I_{110} 。其中 I_{200}/I_{110} 代表了合金

沿(100)方向的取向水平。

添加B使 $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ 合金的(110)峰向小角度偏移,在 $x=0.10$ 时达到最大偏移角度。合金的峰往小角度偏移是由于晶格畸变(增大)导致,晶格常数的增大可以验证此点^[25]。从表1看出,合金晶格常数 a 的变化趋势与(110)峰偏移角度变化一致, $x=0.10$ 时合金晶格常数最大。B原子半径小,容易进入 α -Fe晶格的间隙^[26-28],这是引起晶格畸变的原因。B元素在钢中的溶解度低^[29],研究者认为在类似结构的Fe-Ga合金中能够固溶在晶格间隙的B含量少,引起合金晶格畸变的程度有限。当达到B的饱和固溶度后,继续增加B含量,则出现B的过饱和,析出富B相,影响进入晶格间隙的B的数量。因此晶格常数 a 的变化趋势为随B含量增加先增加后降低。磁致伸缩性能的改善^[7]与晶格常数的增加有关。

在 $x=0.20$ 时,其晶格常数 a 大于 $x=0.06$ 合金,但是饱和磁致伸缩值小于 $x=0.06$ 合金,表明晶格畸变不是唯一影响合金磁致伸缩性能的因素。

2.3 微观形貌及成分

图3为 $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ 合金的微观组织。由图3可知, $x=0.06\sim0.20$ 合金均变为沿水冷方向取向的柱状晶,晶粒粗大,晶粒内部有黑点。表2为nano measure计算得到的合金晶粒横向尺寸的平均值,随B含量的增加,晶粒横向尺寸减小,B的添加使合金晶粒细化。

在多晶样品中,每一个小晶粒基本上可以被看作是一个畴^[30],当晶粒有沿一个晶轴方向排列的趋势时,可以被看作是磁畴的定向平行排列,磁畴发生偏转引发较大的磁致伸缩。晶界作为阻碍磁畴壁运动的障碍不利于样品的磁致伸缩性能^[25],大柱状晶粒的形成减少了

晶界,从而提高了磁致伸缩性能。由此可知,随着B含量增加,柱状晶的横向晶粒被细化,晶界增多,大柱状晶对磁致伸缩性能的影响降低,结合上一节晶格畸变对合金磁致伸缩性能的影响,即使晶格常数是 $x=0.20$ 合金大于 $x=0.06$ 合金,但 $x=0.06$ 合金的磁致伸缩性能较好,可能是由于晶格畸变与柱状晶形成共同作用导致的结果。

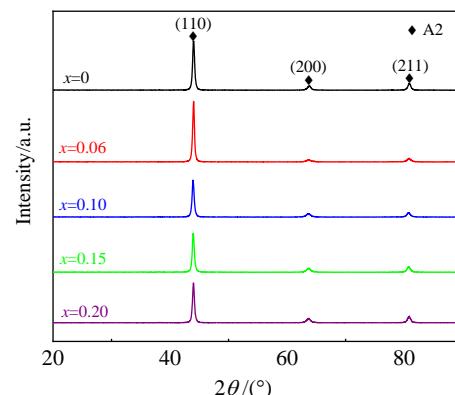


图2 $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ 合金 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ alloys

表1 $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ 合金 XRD 分析结果

Table 1 Results of XRD analysis of $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ alloys

x	$2\theta_{110}/(\circ)$	a/nm	$I_{200}/I_{110}(\%)$
0	44.020	0.29097	14.3
0.06	44.020	0.29104	4.9
0.10	43.940	0.29137	8.4
0.15	43.960	0.29124	14.7
0.20	44.000	0.29122	45.3

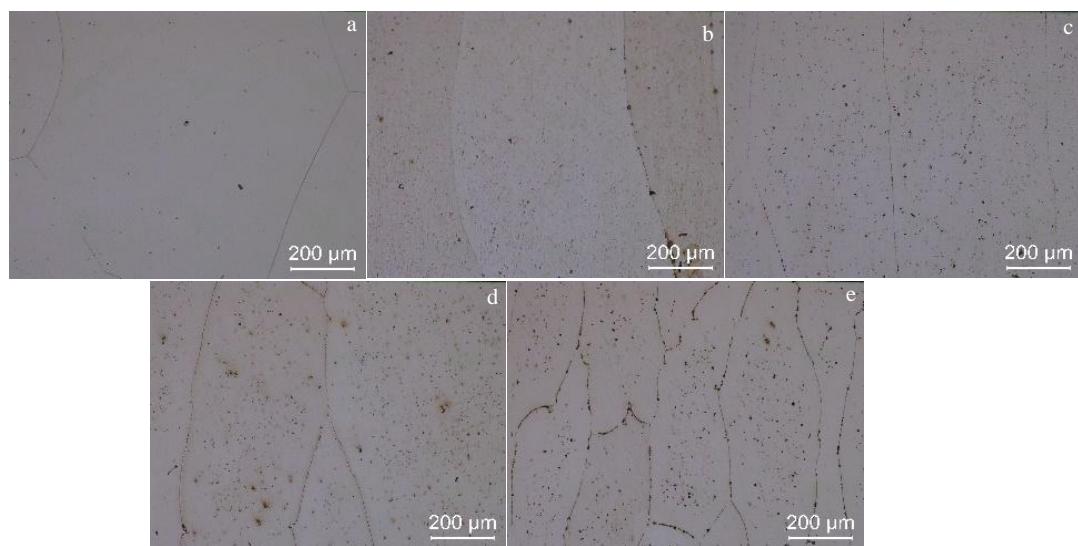


图3 $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ ($x=0, 0.06, 0.1, 0.15, 0.20$) 合金微观组织

Fig.3 Microstructures of the $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ alloys: (a) $x=0$, (b) $x=0.06$, (c) $x=0.10$, (d) $x=0.15$, and (e) $x=0.20$

表 2 $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ 合金晶粒横向尺寸Table 2 Transverse grain size of $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ alloys (μm)

$x=0$	$x=0.06$	$x=0.10$	$x=0.15$	$x=0.20$
857.59	548.27	469.91	400.48	224.96

图 4 为 $x=0, 0.10$ 合金的 SEM 照片, 表 3 是对这 2 种合金 EDS 分析的结果。 $x=0$ 的合金基体中 Ga 的原子分数为 18.52at%; 基体内部的“圆状”为富 Ga 相。微量添加 B 几乎不改变基体成分; 添加 B 后富 Ga 相的形态有所变化, 由“圆状”变为“棒状”, 且 Ga 浓度降低, 但 Ga 浓度还是高出基母体相 23.27%; 在 $x=0.10$ 合金中出现“黑点”, 黑点的 B 元素原子分数为 76.68at%, 确定为富 B 相。

析出相可作为形核质点, 有阻碍合金大晶粒的横向生长的作用, 因此能够细化晶粒、促进晶粒沿水冷方向生长^[31]。本实验中在扫描电镜下观察到富 B 析出相, 由

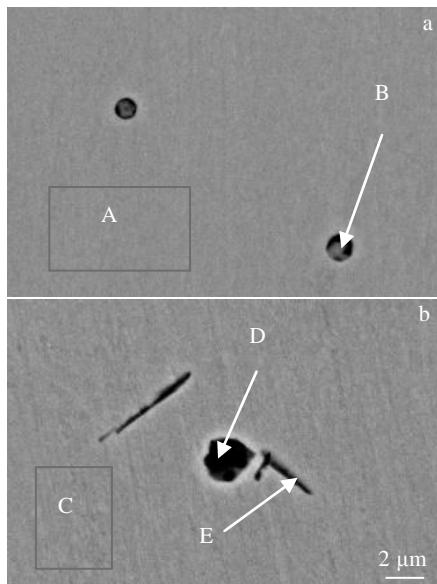
图 4 $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ ($x=0, 0.10$) 合金 SEM 照片Fig.4 SEM images of the $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ alloys: (a) $x=0$ and (b) $x=0.10$

表 3 图 4 中不同位置的 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis results of the different positions marked in Fig.4 (at%)

Position	Fe	Ga	B
Zone A	81.48	18.52	-
Spot B	41.24	58.76	-
Zone C	81.82	18.18	-
Spot D	18.29	5.03	76.68
Spot E	77.59	22.41	-

于添加的 B 含量少, 在图 2 的 XRD 结果中未出现第二相; B 元素是轻元素且含量少, 在对基体 EDS 分析时很难测定, 但是不排除基体相中存在微量能够进入晶格间隙的 B 元素。

3 结 论

1) 微量添加 B 可以改善 Fe-Ga 合金磁致伸缩性能、降低饱和磁场和提高动态磁致伸缩系数 d_{33} 。添加量 $x=0.10$ 时, 饱和磁致伸缩值 (λ_s) 最高为 138×10^{-6} , 比 $x=0$ 时的 81×10^{-6} 提高了 70.4%。

2) B 元素加入 Fe-Ga 合金后, 合金内部产生了晶格畸变, 随着 B 元素增多, 畸变程度先增加后降低; 同时 B 元素加入后, 合金由等轴晶变成柱状晶, 随着 B 含量增加, 合金晶粒尺寸减小。晶格畸变和大柱状晶二者共同影响合金的磁致伸缩性能。

3) 添加 B 元素后: 合金基体中 Fe、Ga 成分的含量基本不变, 但是由于 B 很难用 EDS 检测到, 不排除基体中含有微量的 B 元素; 合金晶粒内部析出富 B 相; 富 Ga 相由圆状变为棒状, Ga 浓度降低。

参考文献 References

- Clark A E, Restorff J B, Wun-Fogle M et al. IEEE Transactions on Magnetics[J], 2000, 36(5): 3238
- Guruswamy S, Srisukhumbornchai N, Clark A E et al. Scripta Materialia[J], 2000, 43(3): 239
- Hu Yong(胡勇), Ding Yutian(丁雨田), Liu Fenxia(刘芬霞) et al. Foundry Technology(铸造技术)[J], 2008(11): 1579
- Emdadi A, Nedjad S H, Ghavifekr H B et al. Rare Metals[J], 2020, 39(4): 413
- Tsuchimoto M, Fukaya A, Honma T, IEEE Transactions on Magnetics[J], 1993, 29(6): 2455
- Ding Yutian(丁雨田), Li Chang(李畅), Liu Guangzhu(刘广柱) et al. Materials Review(材料导报)[J], 2010, 24(14): 11
- Zhao X, Tian X, Yao Z Q et al. Rare Metals[J], 2021, 40(7): 1851
- Gao Fang(高芳), Jiang Chengbao(蒋成保), Liu Jinghua(刘敬华) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2007, 43(7): 683
- Xiao X M, Gao X X, Li J H et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials[J], 2012, 19(9): 849
- Jiang L P, Yang J D, Hao H B et al. Applied Physics Letters[J], 2013, 102(22): 222 409
- Jiang L P, Zhang G R, Yang J D et al. Rare Earth[J], 2010, 28: 409
- Yao Zhanquan(姚占全), Tian Xiao(田晓), Hao Hongbo(郝

- 宏波) et al. *Materials Review(材料导报)*[J], 2014, 28(1): 79
- [13] Bormio-Nunes C, Santos C T, Leandro I F et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109: 07A934
- [14] Bormio-Nunes C, Dias M B, Ghivelder L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 574: 467
- [15] Gao X X, Li J H, Zhu J et al. *Materials Transactions*[J], 2009, 50(8): 1959
- [16] Bormio-Nunes C, Cardoso F M. *Journal of Materials Research*[J], 2018, 33: 2207
- [17] Li Jiheng(李纪恒), Gao Xuexu(高学绪), Zhu Jie(朱洁) et al. *Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2009, 40(8): 1251
- [18] Gong Yan(龚彦), Jiang Chengbao(蒋成保), Xu Huibin(徐惠彬). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2006, 42(8): 830
- [19] Zhong Wending(钟文定). *Ferromagnetism(铁磁学)*[M]. Beijing: Science Press, 2017: 48
- [20] Gibbs M R J. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2007, 43(6): 2666
- [21] Khachaturyan A G, Viehland D. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2007, 38(13): 2308
- [22] Ikeda O, Kainuma R, Ohinuma I et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 347(1-2): 198
- [23] Emdadi A, Nedjad S H, Ghavifekr H B et al. *Rare Metals*[J], 2020, 39: 413
- [24] Emdadi, Akbar A, Nedjad et al. *Metallurgical and Materials Transactions*[J], 2014, 45(2): 906
- [25] Liu Hongwei(刘红伟), He Xiaolong(贺小龙), Yang Zhao(杨昭) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(8): 2300
- [26] Clark A E, Restoff J B, Wun-Fogle M et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2007, 101: 09C507
- [27] Huang M L, Lograsso T A, Clark A E et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2001, 103: 07B314
- [28] Zhang Z H, Jiang Z B, Xie J X et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*[J], 2015, 36(8): 38
- [29] Ho Xinlai(贺信来), Chu Youyi(褚幼义), Chang Xiulin(张秀林) et al. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 1977, 33(4): 235
- [30] Jiang Shouting(姜寿亭), Li Wei(李卫). *Condensed Matter Magnetic Physics(凝聚态磁性物理)*[M]. Beijing: Science Press, 2003: 263
- [31] Gong Pei(龚沛), Jiang Liping(江丽萍), Yan Wenjun(闫文俊) et al. *Chinese Rare Earths(稀土)*[J], 2016(2): 91

Effect of Trace Element B Addition on Magnetostriuctive Properties of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ Alloy

Hao Hongbo¹, Wei Zongying^{1,2}, Gong Pei², Qiao Yu¹, Yao Te¹, Li Xiao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: The as-cast alloys $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ ($x=0, 0.06, 0.10, 0.15, 0.20$) were prepared by vacuum melting method. The microstructure, morphology and composition of the alloys were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersion spectrum and metallography. The magnetostriuctive properties of the alloys were measured by resistance strain gauge method. The results show that due to the addition of trace element B, the magnetostriuctive properties of the alloy are improved, and the maximum saturation magnetostriective value $\lambda_s=138 \times 10^{-6}$ is reached at $x=0.10$. The structure of $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{B}_x$ alloy is mainly α -Fe body center cube. The addition of B element causes lattice distortion and improves the magnetostriuctive properties of the alloy, and the other part is distributed in the form of B-rich precipitates inside the grain. After the addition of element B, the grains of the alloy change into large columnar crystals, which are favorable to the magnetostriuctive properties of the alloy. Because of the small grain boundaries, the large columnar crystals reduce the factors hindering the magnetic domain movement, which is favorable to the magnetostriuctive properties of the alloy.

Key words: FeGa alloy; B doping; magnetostriiction

Corresponding author: Hao Hongbo, Master, Senior Engineer, Baotou Rare Earth Research Institute, Baotou 014030, P. R. China, Tel: 0086-472-5179336, E-mail: hhbo1981@126.com