



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117157160 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 01

(21) 申请号 202280028309.4

(22) 申请日 2022.03.11

(30) 优先权数据

2021-067990 2021.04.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/011109 2022.03.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/219981 JA 2022.10.20

(71) 申请人 国立大学法人东北大学

地址 日本宫城县

申请人 东北特殊钢株式会社

(72) 发明人 栗田大树 成田史生 中岛贤也

渡边将仁 佐藤武信 江幡贵司

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

11002

专利代理师 陈玉净 谢顺星

(51) Int.Cl.

B22F 10/34 (2006.01)

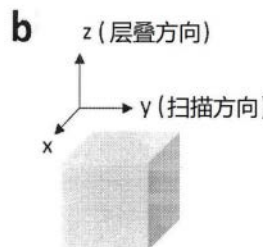
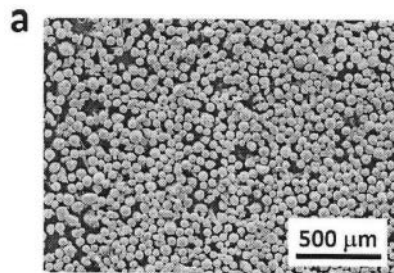
权利要求书1页 说明书11页 附图9页

(54) 发明名称

磁致伸缩材料的制造方法、磁致伸缩材料及能量转换构件的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种能够不使用金属模具而制造磁致伸缩材料的磁致伸缩材料的制造方法、磁致伸缩材料及能量转换构件的制造方法。在磁致伸缩材料的制造方法中,使用金属3D增材制造装置利用激光或电子束使磁致伸缩材料的原料粉末熔融并进行增材制造。原料粉末由Fe-Co合金组成。在能量转换构件的制造方法中,将利用定向能沉积法使磁致伸缩材料的原料粉末熔融并进行增材制造而成的磁致伸缩层、以及利用定向能沉积法使软磁体的原料粉末熔融并进行增材制造而成的软磁体层中的一者层叠接合于另一者。



1. 一种磁致伸缩材料的制造方法,其特征在于,利用定向能沉积法使磁致伸缩材料的原料粉末熔融并进行增材制造。
2. 根据权利要求1所述的磁致伸缩材料的制造方法,其特征在于,使用金属3D增材制造装置利用激光或电子束使所述原料粉末熔融并进行增材制造。
3. 根据权利要求1或2所述的磁致伸缩材料的制造方法,其特征在于,具有沿规定方向切断所层叠的磁致伸缩材料的工序。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的磁致伸缩材料的制造方法,其特征在于,所述原料粉末由Fe-Co合金组成。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的磁致伸缩材料的制造方法,其特征在于,将所述原料粉末增材制造为蜂窝结构。
6. 一种磁致伸缩材料,其特征在于,具有利用权利要求5所述的磁致伸缩材料的制造方法所制造的蜂窝结构。
7. 一种能量转换构件的制造方法,其特征在于,将利用定向能沉积法使磁致伸缩材料的原料粉末熔融并进行增材制造而成的磁致伸缩层、以及利用定向能沉积法使软磁体的原料粉末熔融并进行增材制造而成的软磁体层中的一者与另一者层叠接合。
8. 一种能量转换构件的制造方法,其特征在于,将利用定向能沉积法使磁致伸缩材料的原料粉末熔融并进行增材制造而成的磁致伸缩层层叠接合于软磁体。

磁致伸缩材料的制造方法、磁致伸缩材料及能量转换构件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及磁致伸缩材料的制造方法、由该制造方法制造的磁致伸缩材料及使用了磁致伸缩材料的能量转换构件的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,作为磁致伸缩材料的制造方法,已知在对作为磁致伸缩材料的合金原材料进行热加工后、进行冷加工的方法(例如,参照专利文献1)。

然而,近年来,增材制造技术受到关注。例如,公开有一种磁各向异性层叠成型方法,由于其不使用金属模具而将以任意形状在任意方向具有磁各向异性的磁石成型,因此以1-10Hz将磁各向异性取向的颗粒间歇性供给于通过三维设计而在磁场中的XYZ三个方向上移动的台上并利用激光将其固定(例如,参照专利文献2)。

现有技术文献

专利文献

[0003] 专利文献1:日本再表2015/083821号公报

专利文献2:日本特开2015-141964号公报

发明内容

本发明要解决的技术问题

[0004] 然而,专利文献1中记载的磁致伸缩材料的制造方法中,存在下述技术问题:使用金属模具将磁致伸缩材料成型时,需要制作与形状相匹配的金属模具,需要金属模具的制作工时及制作成本。如专利文献2所述,虽然已知利用增材制造技术进行磁石成型,但未在磁致伸缩材料的制造中使用增材制造技术。

磁致伸缩材料利用因材料的磁致伸缩导致的变形或因变形导致的逆磁致伸缩效应,如果不能显示出特定方向的变形或逆磁致伸缩效应变大的各向异性,则无法成为实用的能量转换构件。为了在造型时产生各向异性,需要控制磁致伸缩特性的指向性,但即使使用磁致伸缩材料原料进行增材制造,也不认为能够实现各向异性。

[0005] 本发明是着眼于上述技术问题而完成的,因此其目的在于提供能够不使用金属模具而进行制造的磁致伸缩材料的制造方法、磁致伸缩材料及能量转换构件的制造方法。

解决技术问题的技术手段

[0006] 为了实现上述目的,本发明的磁致伸缩材料的制造方法的特征在于,利用定向能沉积法使磁致伸缩材料的原料粉末熔融并进行增材制造。

根据本发明的磁致伸缩材料的制造方法,能够不使用金属模具而制造磁致伸缩材料。此外,能够制造具有三维磁各向异性的磁致伸缩材料。

本发明的磁致伸缩材料的制造方法,优选:使用金属3D增材制造装置利用激光或电子束使所述原料粉末熔融并进行增材制造。

本发明的磁致伸缩材料的制造方法任选具有沿规定方向切断所层叠的磁致伸缩材料的工序。

此时,能够制造因切断方向而具有不同性质的磁致伸缩材料。

所述原料粉末优选由Fe-Co合金组成。

在本发明的磁致伸缩材料的制造方法中,可以将所述原料粉末增材制造为蜂窝结构。此时,能够提高所制造的磁致伸缩材料的每单位体积的输出功率密度。

本发明的磁致伸缩材料的特征在于,利用上述磁致伸缩材料的制造方法而制造,且具有蜂窝结构。该磁致伸缩材料的每单位体积的输出功率密度得以提高。

[0007] 本发明的能量转换构件的制造方法的特征在于,将利用定向能沉积法使磁致伸缩材料的原料粉末熔融并进行增材制造而成的磁致伸缩层、以及利用定向能沉积法使软磁体的原料粉末熔融并进行增材制造而成的软磁体层中的一者与另一者层叠接合。

在本发明的能量转换构件的制造方法中,能够不使用金属模具而制造磁致伸缩材料及软磁体,它们之间的接合可通过将其中一者层叠于另一者而进行。

对于利用本发明的能量转换构件的制造方法制造的能量转换构件,若在周围设置拾波线圈,则能够通过因振动带来的磁致伸缩材料的逆磁致伸缩效应而在拾波线圈上产生感应电流。

优选磁致伸缩材料的原料粉末由Fe-Co合金组成,优选软磁体的原料粉末由Ni-0~20质量%Fe合金或Ni-Co合金组成。

另一本发明的能量转换构件的制造方法的特征在于,将利用定向能沉积法使磁致伸缩材料的原料粉末熔融并进行增材制造而成的磁致伸缩层层叠接合于软磁体进行。软磁体优选由细长板状的Ni-0~20质量%Fe合金或Ni-Co合金组成。

发明效果

[0008] 根据本发明,能够提供可不使用金属模具而制造磁致伸缩材料的磁致伸缩材料的制造方法、磁致伸缩材料及能量转换构件的制造方法。

附图说明

[0009] 图1为本发明的实施方案的磁致伸缩材料的制造方法中使用的(a) Fe-Co粉末的SEM图像、(b) 扫描方向及层叠方向的说明图。

图2为本发明的实施例1的(a) x-y平面、(b) y-z平面、(c) z-x平面中的增材制造的Fe-Co合金的磁致伸缩-磁场曲线;(d) x-y平面、(e) y-z平面、(f) z-x平面下的增材制造的Fe-Co合金的B-H曲线。

图3为示出了本发明的实施例1的(a) x-y平面、(b) y-z平面、(c) z-x平面上的增材制造的Fe-Co合金的各向异性 $\Delta K1$ 的图表;示出了(d) x-y平面、(e) y-z平面及(f) z-x平面的压磁系数d的图表;示出了(g) x-y平面、(h) y-z平面及(i) z-x平面的最大压磁系数的图表。

图4为示出了本发明的实施例1的(a) 压延材料及增材制造的合金(300W) (y-z平面)的X射线衍射法(XRD)图案的图表;示出了(b) 压延材料及(c) 增材制造的合金(300W) (y-z平面)的根据X射线衍射法图案计算出的半峰全宽(FWHM)的图表。

图5为示出了本发明的实施例1的根据EBSD分析得到的精细结构的(a) 压延材料、

(b) 合金 (300W) (x-y平面)、(c) 合金 (300W) (y-z平面) 的核平均取向差 (KAM) 图及反极 (IPF) 图; (d) 压延材料、(e) 合金 (300W) (x-y平面)、(f) 合金 (300W) (y-z平面) 的高分辨率KAM图及 IPF图。

图6为示出了本发明的实施例1的增材制造的合金的激光能量密度与相对密度的关系的图表。

图7中的 (a) 为示出了本发明的实施例2中使用的实验装置的构成的说明图; (b) 为示出了实施例2中增材制造的蜂窝结构的磁致伸缩材料及通常的板状的磁致伸缩材料的每单位体积的输出功率密度的图表; (c) 为示出了用于实验的通常的板状的磁致伸缩材料及蜂窝结构的磁致伸缩材料的各试验片的侧视图。

图8中的 (a) 为示出了本发明的实施例3中使用各种参数所制造的Fe52-Co48合金立方体 (alloy cube); (b) 为示出了所使用的扫描方法的概略图。

图9中为振动能量收集性能试验的示意图; (b) 为冲击能量收集性能试验的示意图。

图10为使用各制造参数得到的Fe52-Co48合金立方体的XRD图案。

图11为利用P2V1参数制造的Fe52-Co48合金立方体的二次电子图像与EDX图。

图12为示出了利用各参数制造的Fe52-Co48合金立方体的气孔率与能量密度的关系的图表。

图13为使用P2V1制造的 (a) 完全致密结构、(b) 蜂窝结构的Fe52-Co48合金板的外观照片。

图14中的 (a) 为示出了振动能量收集试验中的完全致密结构与蜂窝结构的Fe52-Co48合金板的输出电压相对于频率的关系的图表; (b) 为示出了各合金板的共振频率中的功率密度与电阻的关系的图表。

图15为示出了冲击能量收集试验中的完全致密结构与蜂窝结构的Fe52-Co48合金板的功率密度的图表。

具体实施方式

[0010] 以下对本发明的实施方案进行说明。

在本发明的实施方案的磁致伸缩材料的制造方法中,使用金属3D增材制造装置通过激光或电子束使磁致伸缩材料的原料粉末熔融并进行增材制造。可以改变激光或电子束的输出。此外,也可以改变层叠的速度。金属3D增材制造装置用于利用定向能沉积 (DED) 法对金属进行增材制造。

作为磁致伸缩材料的原料粉末,可以使用Fe-Co合金。Fe-Co合金由于成本低,因此可用作能量采集或传感器用途的磁致伸缩材料。Fe-Co合金显示出80~140ppm的中等程度的磁致伸缩、具有竞争力的低成本、优异的机械特性。Fe-Co合金能够加工成棒、板、线。

[0011] 利用该磁致伸缩材料的制造方法,能够不使用金属模具而制造磁致伸缩材料。此外,能够制造具有三维磁各向异性的磁致伸缩材料。另外,还能够制造成型为复杂的形状或结构。也可以在增材制造处理后不进行在以往的制造后所进行的压延或热处理等后处理。

还可以具有沿规定方向切断所层叠的磁致伸缩材料的工序。能够制造因切断方向而具有不同性质的磁致伸缩材料。

磁致伸缩材料的原料粉末例如由Fe-Co合金组成。软磁体的原料粉末例如由Ni-0~20质量%Fe合金或Ni-Co合金组成。

[0012] 与热压延的Fe-Co合金相比,增材制造的Fe-Co合金的磁致伸缩性能优异。例如,激光输出300W下得到的Fe-Co合金(合金(300W))的各向异性性能 $\Delta K1$ 比压延材料的各向异性性能大。以y为扫描方向、z为层叠方向时,与磁场方向无关,合金(300W)的相对于y-z平面的压磁系数d均较大,为340pm/A。与压延材料相比,相对于y-z平面的合金(300W)的晶格应变低, $<200>$ 平面中晶格应变升高。这是指增材制造的合金的位错等晶格缺陷远少于压延材料。因此,关于低压磁系数d,认为难以进行合金的磁畴位移。

[0013] 增材制造的Fe-Co合金的特定方向的压磁系数d为压延材料的3倍以上。另外,对于增材制造中形成的细长的孔隙而言,使磁致伸缩性能在垂直于这些孔隙的方向变化。增材制造的Fe-Co合金可用作需要高响应性的互联网(IoT)用的力传感器。

在本发明的实施方案的磁致伸缩材料的制造方法中,可以将磁致伸缩材料的原料粉末增材制造成蜂窝结构。此时,能够提高所制造的磁致伸缩材料的每单位体积的输出功率密度。

本发明的实施方案的磁致伸缩材料可利用上述磁致伸缩材料的制造方法制造,且具有蜂窝结构。该磁致伸缩材料的每单位体积的输出功率密度得以提高。

[0014] 在本发明的实施方案的能量转换构件的制造方法中,将使用金属3D增材制造装置使磁致伸缩材料的原料粉末熔融并进行增材制造而成的磁致伸缩层层叠接合于利用定向能沉积法使软磁体的原料粉末熔融并进行增材制造而成的软磁体层。或者,将软磁体层层叠接合于磁致伸缩层。

利用该能量转换构件的制造方法,能够不使用金属模具而制造磁致伸缩材料及软磁体,它们之间的接合可以通过将其中一者层叠于另一者而进行。制造得到的能量转换构件例如可制造成型为细长的板状,可成悬臂梁状将一端安装于共振发生装置等而使用。通过在能量转换构件的周围设置拾波,能够利用因振动带来的磁致伸缩材料的逆磁致伸缩效应在拾波上产生感应电流,从而可用作发电装置或传感器。拾波例如可利用在内部配置有能量转换构件的线圈而构成。

另外,可以将磁致伸缩层层叠接合于预先准备的软磁体进行来代替将磁致伸缩层层叠接合于增材制造而成的软磁体层。软磁体例如由细长板状的Ni-0~20质量%Fe合金或Ni-Co合金组成。

实施例1

[0015] (实验方法)

通过气体喷雾制造平均粒度为120 μm 以上的Fe30-Co70磁致伸缩材料粉末。其中,在所使用的金属3D增材制造装置(DED装置) (“Mobile 1.0” BeAM公司制造、法国)中,需要小于105 μm 的颗粒、理想的是40~90 μm 的颗粒。因此,在表1所述的条件下将起始粉末的磁致伸缩材料粉末进行球磨机粉碎,将颗粒尺寸从120 μm 缩小至45 μm 。

[0016] [表1]

球尺寸	$\phi 10$ mm
球磨前的球重量	1200 g
第一粉末的重量	135 g
过程控制剂(PCA)	135%
球磨气体	Ar
球磨循环次数	9 次
速度	350 rpm
间隔	10 min
间歇	10 min
旋转方向	向上球磨
球磨加工时间	3 hr

[0017] 对得到的颗粒进行扫描型电子显微镜 (SEM) 观察, 结果如图1的 (a) 所示, 平均颗粒尺寸为约 $45\mu\text{m}$ 。接着, 使用金属3D增材制造装置 (“Mobile1.0” BeAM公司制造、法国) 将准备的磁致伸缩材料粉末进行增材制造。在进行了控制的气氛 ($\text{O}_2 < 10\text{ppm}$ 、 $\text{H}_2\text{O} < 150\text{ppm}$) 下于DED装置内的钢板 (316L、厚度1cm) 上制造 $1 \times 1 \times 1\text{cm}^3$ 的Fe-Co合金。印刷条件为扫描间距 (Hatch space) 0.56mm 、扫描速度 $1000\text{mm}/\text{min}$ 、层厚 0.2mm 。激光输出设定为200、250及300W。分别对应于 $107.1\text{J}/\text{mm}^3$ 、 $133.9\text{J}/\text{mm}^3$ 及 $160.7\text{J}/\text{mm}^3$ 。

[0018] 将扫描方向与层叠方向分别设为y方向与z方向 (参照图1的 (b))。在层叠的所有结构中粉末的供给速度均保持在 $4\text{g}/\text{min}$ 。利用阿基米德法测定制造得到的Fe-Co合金的密度。通过SEM (SU-70、Hitachi, Ltd. 制造) 及电子背散射衍射 (EBSD) 在以离子研磨 (Ion Milling) (“IM4000”、Hitachi, Ltd. 制造) 处理后的xy、yz及zx平面评价结晶结构、取向及颗粒尺寸。

[0019] 为了测定磁特性与磁致伸缩特性, 在合金的各平面 (x-y、y-z、z-x) 进行裁切, 抛光至宽约 $6 \times 6\text{mm}^2$ 、厚度约 0.2mm 。然而, 在200W下得到的Fe-Co合金 (以下称为“合金 (200W)”) 的x-y面因在抛光过程中产生了较多裂纹, 因此难以测定。为了测定比较, 还准备了热压延的Fe₃₀-Co₇₀合金。

[0020] 利用XRD法考察增材制造的Fe-Co合金的磁致伸缩特性与结晶结构, 使用振动样品磁强计 (VSM “BHV-50H”、理研電土株式会社制造) 测定饱和磁化、剩余磁化、矫顽力。与EBSD相同, 平行及垂直于各方向 (x-y、y-z、z-x平面) 上施加磁场, 利用使用了双轴应变片的应变计法测定磁致伸缩。使用通过VSM测定而得到的结果计算磁各向异性。

[0021] (结果)

对在250W及300W下得到的Fe-Co合金 (以下, 将其称为“合金 (250W)”及“合金 (300W)”) 及热压延的Fe-Co合金的特性进行研究。表2中示出了各合金的密度测定结果。Fe-Co的理论密度为 $8.58\text{g}/\text{cm}^3$ 。其中, 通过DED而得到的所有增材制造的Fe-Co合金的密度均小于理论值。

[0022] [表2]

Fe₃₀Co₇₀ 的密度计算出的理论密度为 8.58g / cm³

激光功率 (W)	能量密度 (J/mm ³)	密度 (g/cm ³)	误差 (%)
200	107.1	7.60	10.9
250	133.9	7.72	9.5
300	160.7	7.85	8.0

[0023] 图2的a为增材制造的Fe-Co合金的相对于x-y平面的磁致伸缩-磁场曲线结果。Fe-Co合金(250W)的曲线的初始斜率大于压延合金。对于一维问题,以下示出磁致伸缩材料的构成方程式。

$$\varepsilon = s\sigma + d'H \dots (1)$$

$$B = d'\sigma + \mu H \dots (2)$$

其中, σ 与 ε 为应力与应变, B 与 H 为磁通密度与磁场强度, s 、 d' 、 μ 分别为弹性柔量系数、磁弹性常数、磁导率。以 $d' = d + mH$ (d 为压磁系数, m 为二次磁弹性常数)给出磁弹性常数。曲线的斜率表示作为与磁致伸缩元件的性能直接相关的参数的压磁系数 d 。因此,可认为增材制造的Fe-Co合金作为磁致伸缩元件发挥了比以往的压延Fe-Co合金优异的性能。

[0024] 此外,在y方向的磁场下,显示出了Fe-Co合金(250W)的初始斜率大于x方向的磁场下的初始斜率。Fe-Co合金(300W)的结果显示:若提高输出,则与所印加的磁场的方向无关,初始斜率减小。Fe-Co合金(250W)的情况下,磁致伸缩达到饱和的磁场的大小远比压延材料的磁致伸缩小。在相对于y方向的磁场下的Fe-Co合金(300W)中也观察到同样的倾向。其中,在x方向磁场下的Fe-Co合金(300W)的情况下,磁致伸缩随着磁场的增大而线性增大,小于150kA/m时不饱和。相对于y方向磁场下的Fe-Co合金(250W)的磁致伸缩比x方向磁场下的Fe-Co合金(250W)及x方向·y方向磁场下的Fe-Co合金(300W)的磁致伸缩小。

[0025] 图2的b示出了相对于y-z平面的同样的结果。y-z平面的情况下,Fe-Co合金(300W)的曲线的初始斜率远远大于Fe-Co合金(250W)及压延材料的曲线的初始斜率。接着,输出使曲线的斜率增大。其中,磁致伸缩会因输出而减少。图2的c示出了z-x平面下的同样的结果。与x-y平面的x方向磁场下的Fe-Co合金(300W)相同,x方向磁场下的Fe-Co合金(300W)的磁致伸缩随着磁场的增大而线性增大。然后,磁致伸缩逐渐达到饱和状态。图2的d、e及f分别示出了x-y平面、y-z平面及z-x平面的B-H曲线。

[0026] 图3的a示出了增材制造的Fe-Co合金的x-y平面的各向异性性能 $\Delta K1$ 。为了进行比较,还示出了压延材料的结果。Fe-Co合金(300W)的各向异性性能 $\Delta K1$ 比压延材料的各向异性性能大。图3的b及c示出了增材制造的Fe-Co合金的相对于y-z平面与z-x平面的结果。与x-y平面相对照,Fe-Co合金(300W)的y-z平面的各向异性性能E比压延材料的各向异性性能小。图3的d、e及f分别示出了x-y平面、y-z平面及z-x平面的压磁系数 d 。

[0027] 压延材料的结果还示出于图3的d。在压延方向磁场下的压延材料的压磁系数 d 为约110pm/A。另一方面,在相对于压延方向垂直的方向的磁场下为80pm/A。在x-y平面中,在x方向磁场下,Fe-Co合金(300W)的压磁系数 d 最大(约300pm/A),而y方向磁场下的Fe-Co合金(300W)的压磁系数 d 最小(约40pm/A)。这是由于各向异性性能高。在y-z平面中,Fe-Co合金(300W)的压磁系数 d 的值于y方向与z方向均较大(分别为340pm/A、260pm/A)。这是由于各向

异性能小。Fe-Co合金(300W)在x-y平面内具有各向异性磁致伸缩特性,在y-z平面具有各向同性的磁致伸缩特性。

[0028] 图3的g、h及i分别示出了与图3的d、e及f对应的最大压磁系数d(系数d的最大值)。图表的值为斜率最大的磁通密度的值。增材制造的Fe-Co合金的最大压磁系数d比压延材料的最大压磁系数d大。对于d显示最大值的磁通密度的值,Fe-Co合金(300W)在y-z平面中于y方向及z方向均较小。

[0029] 图4的a示出了压延材料及合金(300W)的相对于y-z平面的X射线衍射法(XRD)数据。对于各合金,检测了bcc结构的峰。在压延材料中,<100>平面占主导,在合金(300W)的y-z平面中,<110>平面占主导。压延及合金(300W)的y-z平面中的晶格常数根据X射线衍射法图案而计算出,分别为0.2835及0.2839nm。以下述方式求出半峰全宽(FWHM) β 。

$$\beta = K\lambda / D\cos\theta \cdot \cdot \cdot (3)$$

[0030] 其中,K为形状因子(谢乐常数)、 λ 为X射线的波长(CuK α 放射时为1.5418Å)、D为纳米单位的结晶尺寸、 θ 为峰中心。可由半峰全宽(FWHM)推定因晶体缺陷及应变在粉末中诱发的应变。图4的b及c分别示出了压延材料及合金(300W)的x-y平面的FWHM β 。与压延材料相比,合金(300W)(y-z平面)的晶格应变低,各样本在<200>平面的晶格应变升高。这表示,通过增材制造而制造的合金的位错等晶格缺陷远少于压延材料。因此,能够通过难以进行合金的磁畴位移来说明压磁系数d的低值。

[0031] 图5的a示出了根据压延材料的EBSD分析而得到的核平均取向差(KAM)及反极图(IPF)的图。还示出了平行·垂直于压延方向的磁致伸缩 $\lambda_s = (2/3) * (\lambda // - \lambda \perp)$ 。精细结构沿压延方向伸长,磁致伸缩比垂直于该优先取向的平面大。图5的b与c分别示出了针对于x-y平面与y-z平面的合金(300W)的同样的结果。x-y平面的合金(300W)的情况下,未观察到高度的结晶取向。

[0032] 根据KAM图与IPF图,由于两个后续的层间的界面的扫描间隔过大,因此孔隙优先沿y方向(扫描方向)整齐排列。因y方向存在孔隙使得因x方向磁场导致的变形必须变小,因此x方向磁场下的压磁系数d(参照图5的d)比y方向磁场下的压磁系数d大。可认为这些孔隙有助于x方向的磁致伸缩。x方向的磁致伸缩与压延材料为相同的水平。y-z平面的合金(300W)的情况下,KAM图示出了在晶粒边界附近具有强的应变。该y方向应变有助于y方向磁场下的压磁系数d的增大(参照图5的e)及y方向的磁致伸缩的增大。根据IPF图,还可确认到柱状结晶结构沿z方向(层叠方向)生长。

[0033] [表3]

样本	平面	方向	饱和磁化 (T)	剩余磁化 (T)	矫顽力 (kA/m)
压延	-	$R_{//}$	2.26	0.20	5.40
		R_{\perp}	2.30	0.22	5.07
300 W	$x-y$	x	2.02	0.12	3.32
		y	1.97	0.15	3.12
	$y-z$	y	1.42	0.11	3.09
		z	1.42	0.13	3.08
	$z-x$	z	2.01	0.13	2.96
		x	2.02	0.12	3.15

[0034] 表3总结了压延及增材制造合金(300W)的磁测定的结果。

合金(300W)显示出比压延材料低的饱和磁化, $y-z$ 平面的饱和磁化特别低。此外,合金(300W)显示出比压延材料低的剩余磁化与矫顽力。这是指,由于矫顽力低,因此能够将这些样本用于低磁场传感器。

[0035] 合金(300W)的密度似乎最接近理论值。为了得到高的相对密度,需要高的输入能量密度。根据图6所示的能量与相对密度的关系,可认为可得到 $500\text{J}/\text{mm}^3$ 的能量密度的完全高密度的合金。为了提高能量密度,需要减小扫描速度、扫描间隔及层的厚度。

[0036] 使用各种能量密度的DED系统对Fe-Co合金进行增材制造,对它们的磁致伸缩特性与磁特性进行解析,结果显示它们的磁致伸缩特性取决于层叠方向、扫描方向、表面的取向。进一步,在增材制造(AM)中形成的孔隙会使增材制造的Fe-Co合金的磁致伸缩特性根据方向而增大或减小。在相对于 $y-z$ 平面的合金(300W)的情况下,与磁场方向无关,压磁系数 d 较大,约为 $340\text{pm}/\text{A}$ 。该结果显示高至压延材料的3倍以上。在相对于 $x-y$ 平面的合金(300W)的情况下, x 方向磁场下的压电常数 d 也为压延材料的3倍以上,磁致伸缩与压延材料程度大致相同。根据磁特性评价的结果,由于矫顽力降低,因此例如可将增材制造的Fe-Co合金适用于复杂形状的IoT传感器。利用增材制造而制造的合金通过像单晶一样将结构控制在一个方向,由此能够进一步提高特性。

实施例2

[0037] 使用金属3D增材制造装置(“SLM 280HL”SLM Solutions GmbH制造,德国),将包含微量的钒(V)的Fe₄₉-Co₄₉磁致伸缩材料粉末(粒径 $37-42\mu\text{m}$)在氩气氛中增材制造为蜂窝结构。如图7的c所示,所制造的磁致伸缩材料具有具备最大口径为 $1-1.5\text{mm}$ 的剖面六边形的多个孔的蜂窝结构。

将制造的蜂窝结构的磁致伸缩材料与用于比较的使用同一磁致伸缩材料粉末制造的板状的磁致伸缩材料作为试验片,以图7的a所示的方法对试验片施加压缩载荷,分别求出每单位体积的输出功率密度。其结果如图7的b所示,与通常的板状的试验片相比,蜂窝结构的试验片为约4.85倍的输出功率密度。

实施例3

[0038] 在氩气氛下通过激光粉末床熔融(LPBF)工艺(SLM280HL,SLM Solutions Group AG)制造Fe₅₂-Co₄₈合金立方体($10\times 10\times 9\text{mm}^3$ 、参照图8的(a))。所使用的是D50粒径为 $39\mu\text{m}$ 的Fe₅₂-Co₄₈合金粉末(TIZ Advanced Alloy Technology Co.Ltd.)。所有的试验片均在

S355钢的基座上制作。

[0039] 关于热喷涂的Fe (100-x) -Cox二维体系整体的磁致伸缩,已知磁致伸缩随着Co含量的增加而增加,Co组成为40~60at.%时达到约110ppm。Fe52-Co48为合理的比率之一,该比率的Fe-Co合金粉末已商业化制造。基于金属增材制造(AM)技术的新材料的加工中大多需要开发工艺参数,通常而言,包括激光输出(P)、扫描速度(v)、扫描间距(h)、层厚(t)这4个主要参数。不同参数的比较中频繁使用以下式(4)所定义的体积能量密度(E)。

$$E=P/vht \cdot \cdot \cdot (4)$$

[0040] 在本实施例中,改变激光的输出与扫描速度制作5片试样,并确定了适当的能量密度。表4中示出了用于制作P1V1、P2V1、P3V1、P1V2、及P1V3试样的实验条件参数。扫描方法由两个边界路径(Border Path)、及以最大10mm长度的往返扫描组成的填充路径(Filling Path)构成。对于连续的各片,为了避免路径的重叠,使扫描路径相对于层叠方向旋转67°(参照图8的(b))。

[0041] [表4]
制造参数

	本研究中的 参数名称	激光功率 P (W)	扫描速度 v (mm/s)	扫描间距 h (mm)	厚度 t (mm)	能量密度 E (J/mm ³)
不同功率	P1V1	200	1000	0.08	0.03	104.2
	P2V1	250	1000	0.08	0.03	130.2
	P3V1	300	1000	0.08	0.03	156.3
不同速度	P1V2	200	775	0.08	0.03	134.4
	P1V3	200	660	0.08	0.03	157.8

[0042] 沿层叠方向切断各试验片的2个位置。试样利用SiC抛光纸以600至4000的粒度进行抛光,然后利用Al₂O₃抛光使最终粒径为0.1μm,最后用乙醇清洗。使用光学显微镜(Zeiss Axio Imager, Carl Zeiss Microscopy),在沿层叠方向的2个剖面观察Fe52-Co48合金立方体的气孔率。通过扫描型电子显微镜(Zeiss Supra 40, Carl Zeiss Microscopy)及使用了CoKα射线的X射线衍射(XRD)测定(D8 Brucker, Brucker Corporation)评价各Fe52-Co48合金立方体的精细组织。加速电压为40kV,电流为13mA。

[0043] 另外,利用能量分散型X射线分光法(EDX)评价Fe52-Co48合金立方体中的Fe及Co浓度(EDX, Brucker Corporation)。然后,将70×5×1.6mm³的Fe52-Co48合金板制作成完全致密型与蜂窝型。将蜂窝板的壁厚与单元宽度分别控制为250μm与2.5mm。使用电子背散射衍射(EBSD)观察Fe52-Co48合金的精细结构。使用Atex软件,评价完全致密化后的Fe52-Co48合金板的晶体取向与晶体粒径。

[0044] 为了考察Fe52-Co48合金板的振动及冲击能量收集性能,测定输出功率除以合金的体积而得到的功率密度。图9中示出了振动·冲击能量收集性能试验的示意图。振动发生装置由振动器(ET-132, Labworks Inc., 美国)、线性功率放大器(linear power amplifier)(PA-151, Labworks Inc., 美国)、用于控制振动功率的波形与频率的函数发生器(33250A, Agilent Technologies Inc, 美国)构成。本实施例中采用了正弦波振动。

[0045] 将Fe52-Co48合金板距端部25mm(有效长度45mm)处固定于振动器,与数据记录仪连接获取200~600Hz的振动中的输出电压。冲击能量收集试验中使用了将完全致密型及蜂窝型的Fe52-Co48合金板的距端部25mm(有效长45mm)处垂直固定于金属模具的装置。每个

结构,制作3片试验片。

[0046] 接着,在数据记录仪(NR-500、KEYENCE Co、日本)的电阻值为 $1\text{M}\Omega$ 下将完全致密型及蜂窝型的Fe52-Co48合金板与脉冲锤(GK-3100、ONO SOKKI CO.,LTD、日本)连接。因此,可在电脑中记录脉冲锤产生的冲击应力与试验片的输出电压。通常,为了得到较大的输出电压与电力,需要使Fe52-Co48合金板的磁区尽量在线圈内旋转。因此,以对细长的板状的结构物施加较大的压缩应力的方式进行实验。线圈电阻为 $11.42\text{k}\Omega$ 、负载电阻为 $11.72\text{k}\Omega$ 、线圈为28,000圈、线圈直径为 0.05mm 。在振动·冲击能量收集性能试验前,首先,确定以高密度由蜂窝结构的Fe52-Co48合金板获得最大输出所需的共振频率与最适的电阻值。

[0047] 图10为使用各制造参数而得到的Fe52-Co48合金立方体的XRD图案。使用各制造参数而得到的合金的数据图(profile)中包括与(110)、(200)、(211)结晶面对应的3个较强的衍射峰。该数据图由在各工艺参数中的体心立方(bcc)相的与(110)、(200)、(211)结晶面对应的3个较强的衍射峰构成。晶格常数推定为 0.2852nm ,基本与电弧熔融后的FeCo的 0.2855nm 一致。

[0048] 图11为利用P2V1参数制造的Fe52-Co48合金立方体的二次电子图像与EDX图。精细结构均匀,可以看到无析出物或化学偏析。图12示出了利用各参数制造的Fe52-Co48合金立方体的气孔率与能量密度的关系,因此在利用P2V1参数制造的Fe52-Co48合金立方体中,气孔率为1.5%。与制造参数无关,各Fe52-Co48合金立方体的相对密度均大于99.5%。除了预计了锁孔区域的300W的功率的情况,具有立方体的密度与体积能量密度一同增加的倾向。

[0049] 图13示出了使用P2V1制造的Fe52-Co48合金板的外观。能够通过LPBF制造具有完全致密结构与蜂窝结构这两者的板材。

[0050] 图14的(a)为振动能量收集试验中的Fe52-Co48合金板的输出电压相对于频率的关系。完全致密型及蜂窝型结构的Fe52-Co48合金板的共振频率分别为487Hz及293Hz。该结果显示:共振频率因Fe52-Co48合金板的结构变化而偏移,蜂窝结构的共振频率比完全致密的共振频率低。由于日常生活中的振动频率趋向于较低,因此期望振动能量收集设备为低共振频率。

[0051] 此外,考察了这些共振频率的功率密度与电阻的关系(参照图14的(b))。如图14的(b)所示,在振动试验中,与完全致密型相比,蜂窝结构体显示出了4.7倍的功率密度。已知带槽的FeCo/Ni包装板悬臂的最大输出电压比不带槽的悬臂的最大输出电压高。该结果可认为是因槽产生的应力集中而引起的。因此,可认为由蜂窝结构得到的显著的输出功率密度也极有可能是高应力水平造成的。

如此,从共振频率与功率密度这两个方面出发,可认为蜂窝结构板对发电有效。

[0052] 图15示出了冲击能量收集试验中的Fe52-Co48合金板的功率密度。如图15所示,蜂窝结构体在冲击试验中显示出了完全致密的结构体的4.9倍的功率密度。在冲击试验中,蜂窝结构板无破损。

[0053] 众所周知磁致伸缩材料可利用共振频率或输出电压的变换而用作颗粒状物质传感器。磁致伸缩式颗粒状物质传感器的敏感度受其重量支配。因此,对于这样的传感器,为了获得高敏感度需要为轻量。通过使用以蜂窝为首而设计的结构体,可兼备作为颗粒状物质传感器的高的能量捕集性能与高敏感度。

[0054] 如上所述,对具有蜂窝结构的板材的振动·冲击能量收集性能进行评价,结果可

知,在蜂窝结构中,共振频率变换为低值。进一步,蜂窝结构体在振动试验及冲击试验中显示出较高的功率密度。根据蜂窝结构体,能够期待有效的发电。

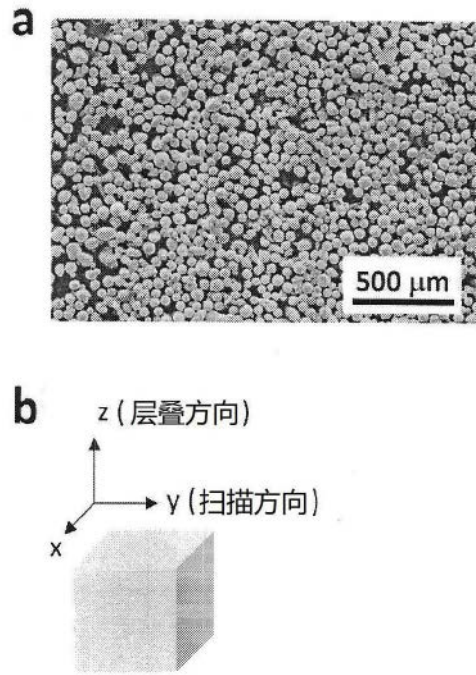


图1

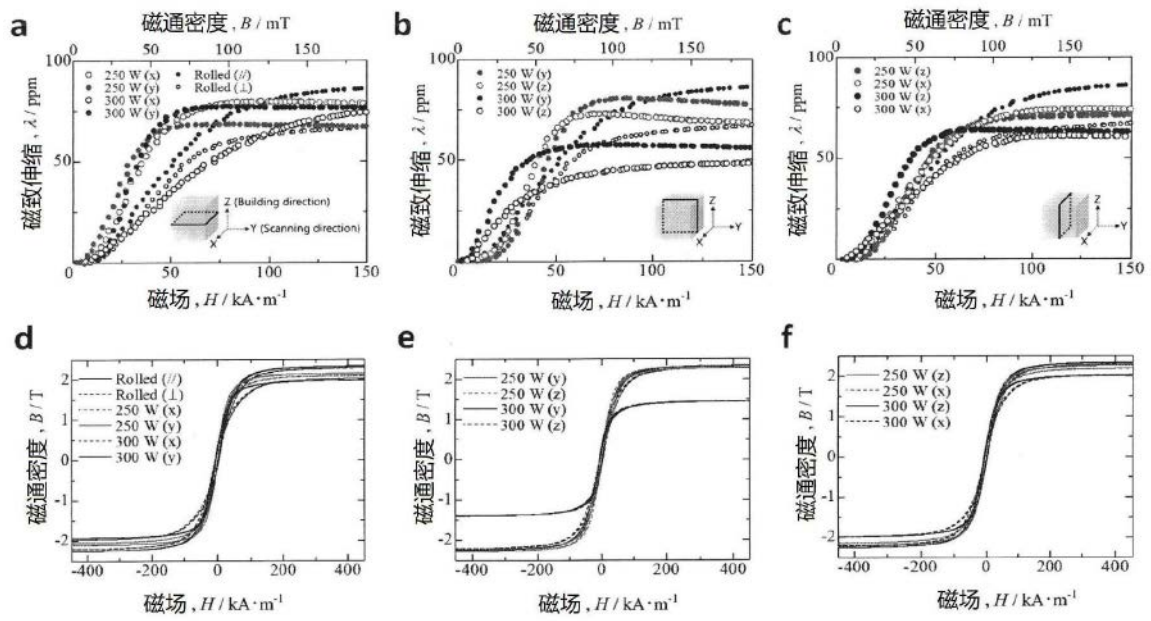


图2

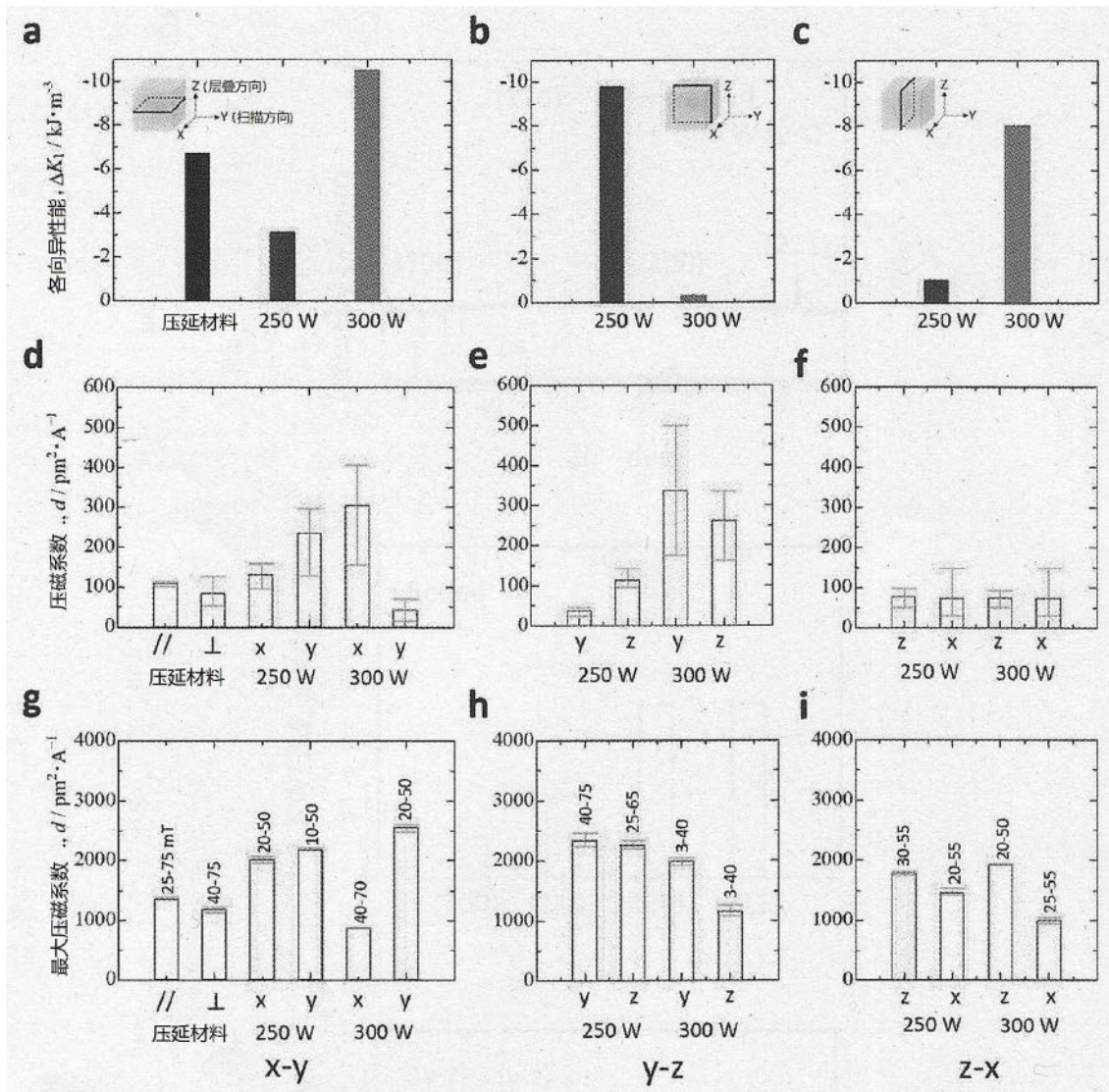


图3

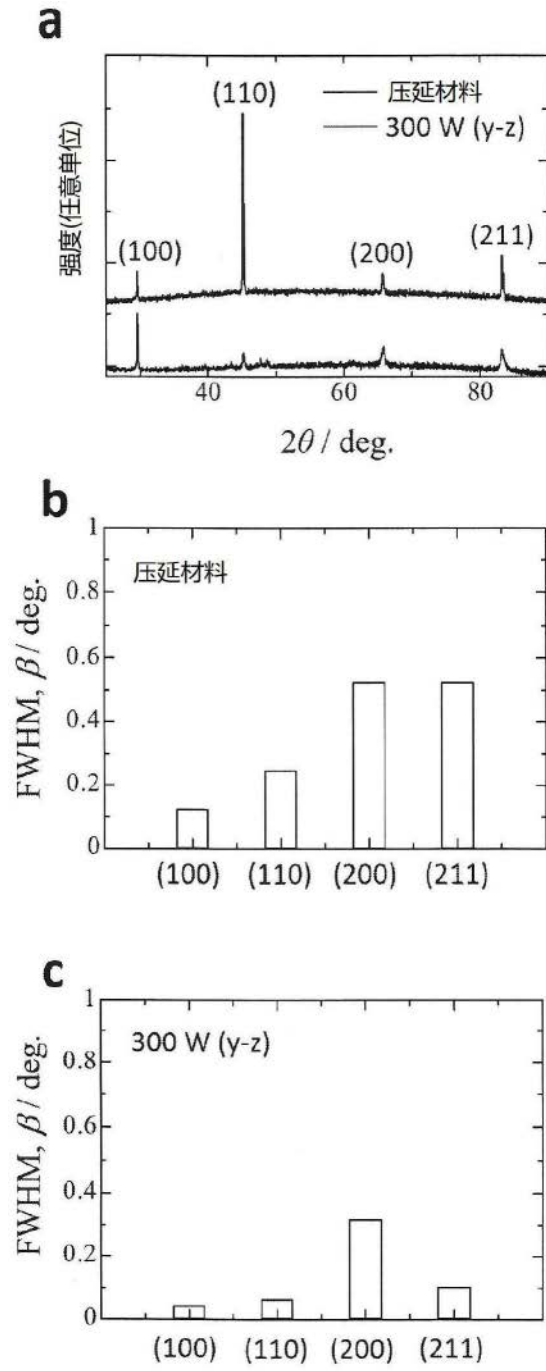


图4

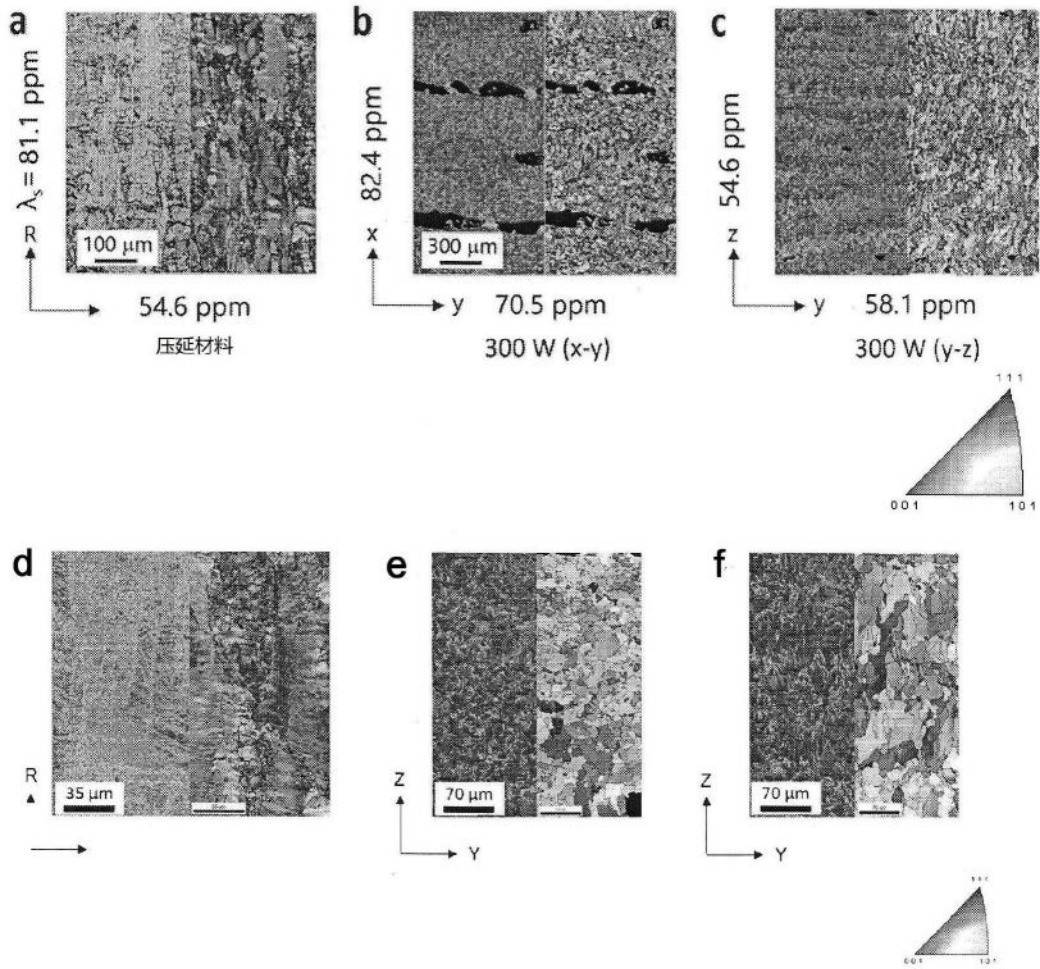


图5

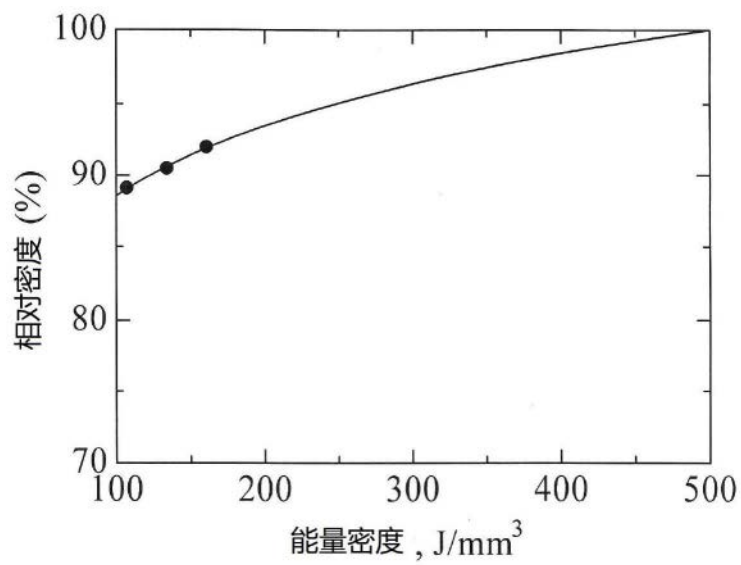


图6

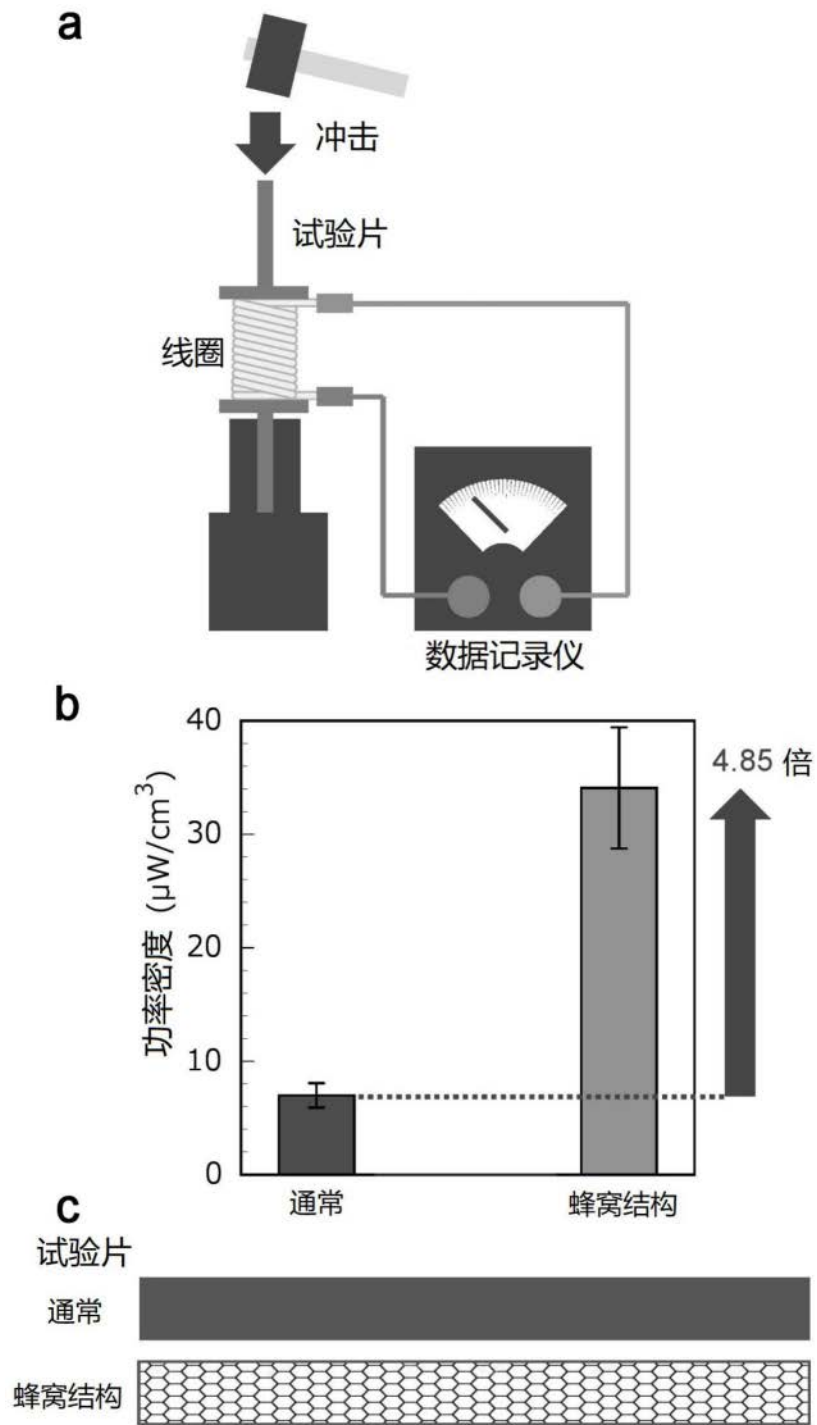


图7

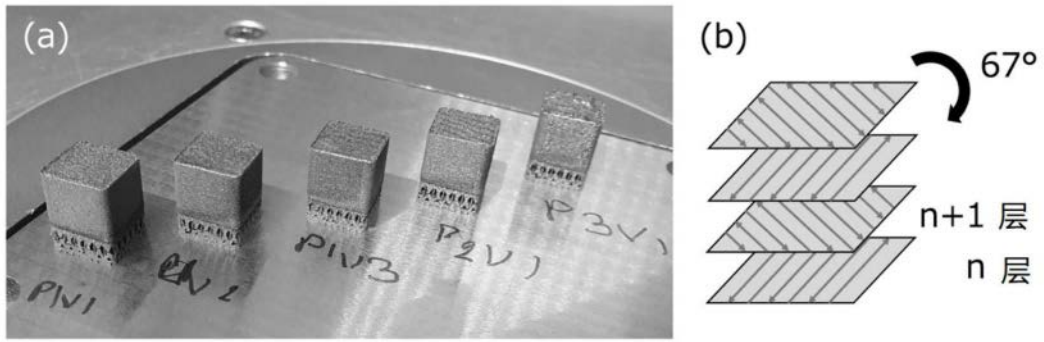


图8

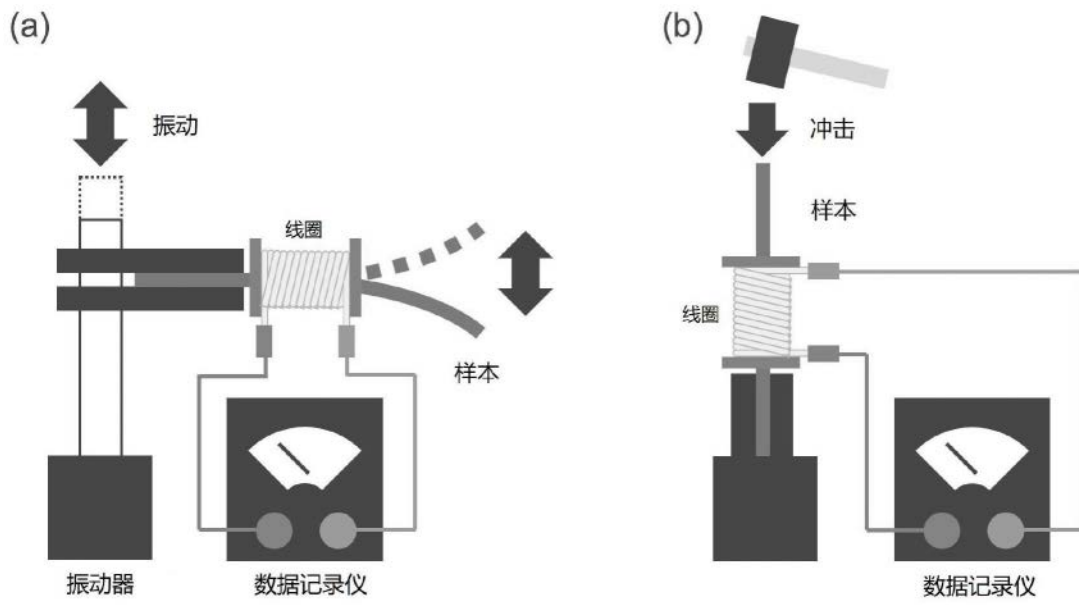


图9

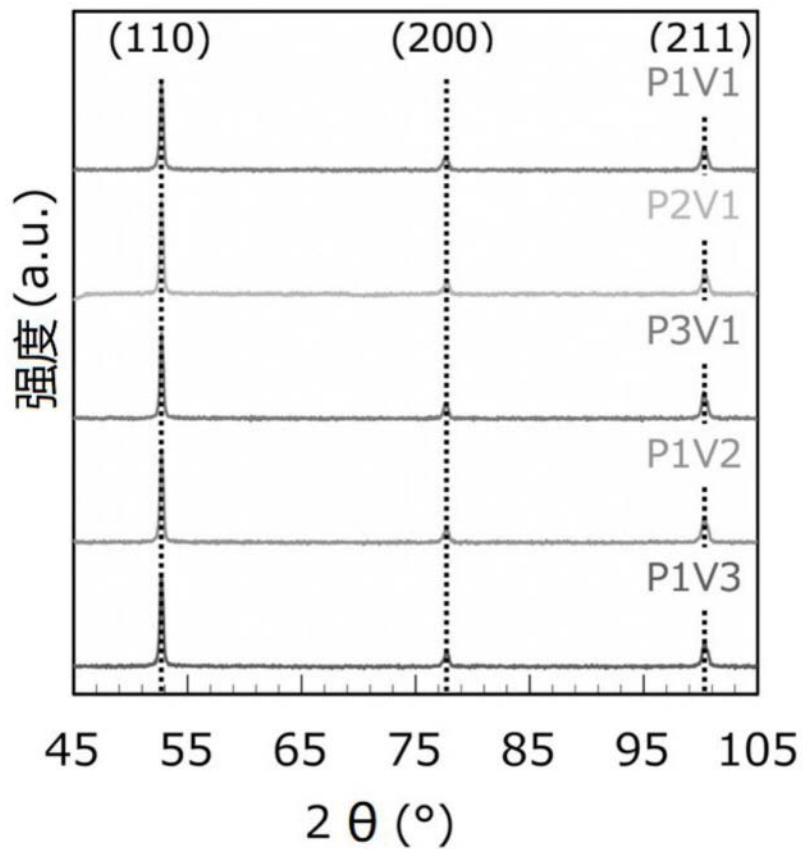


图10

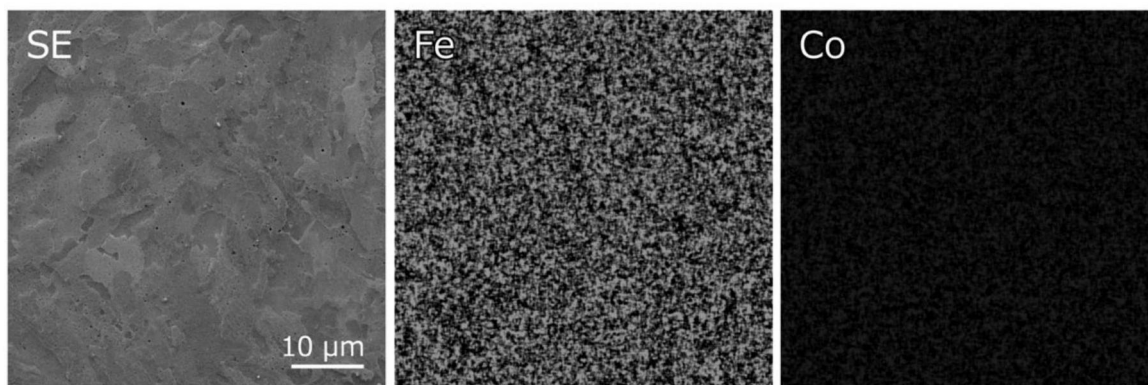


图11

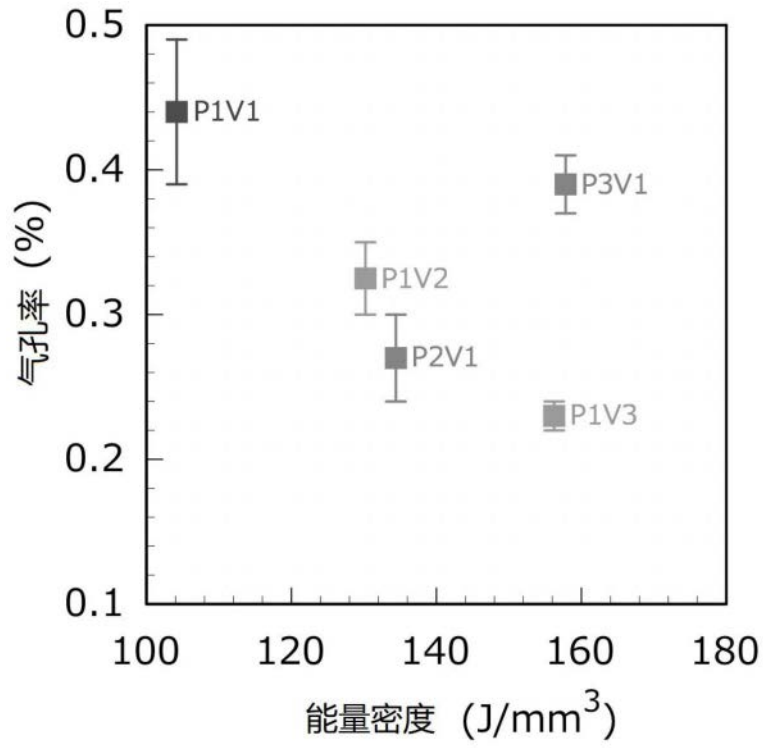


图12

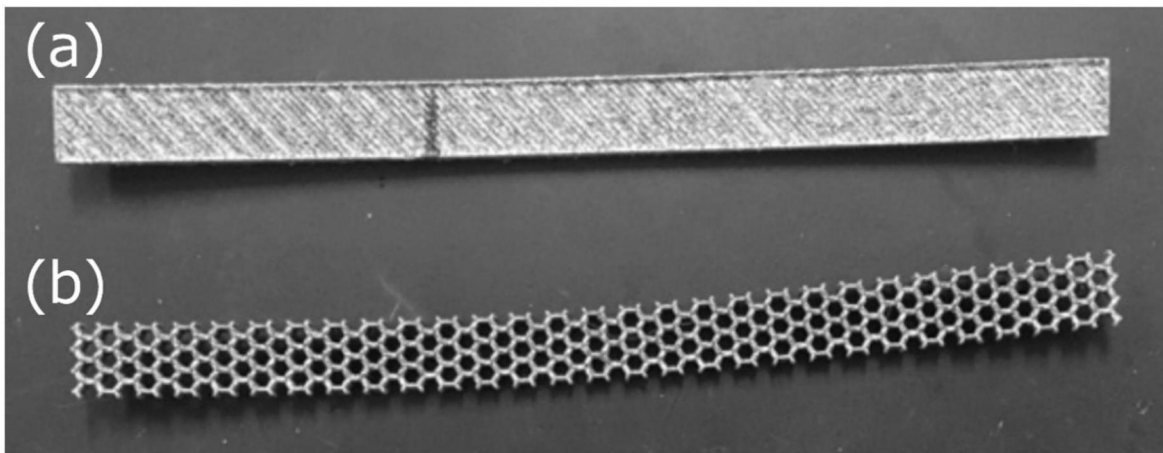


图13

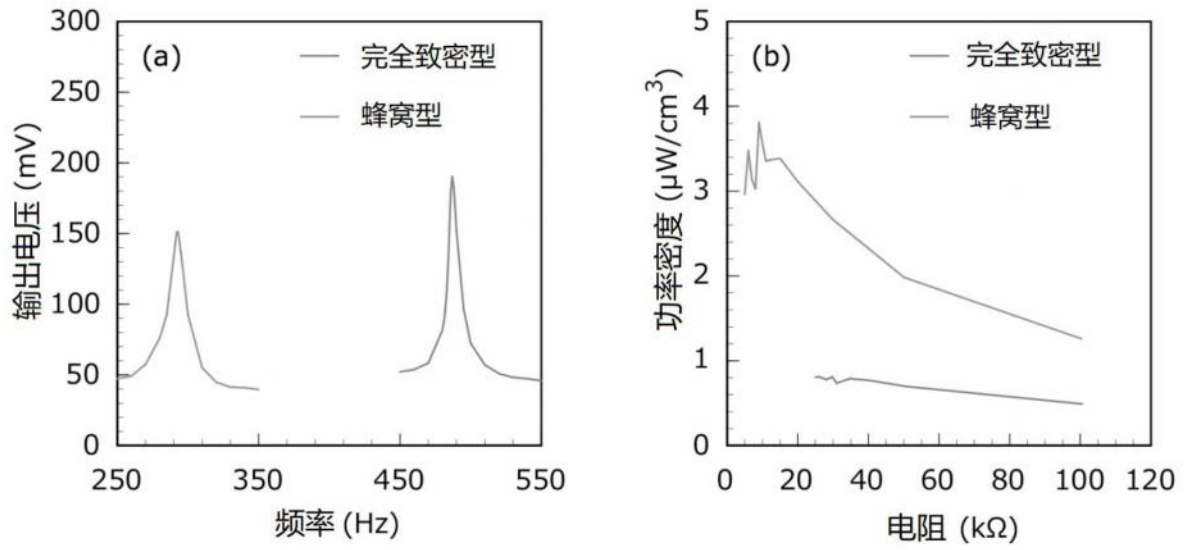


图14

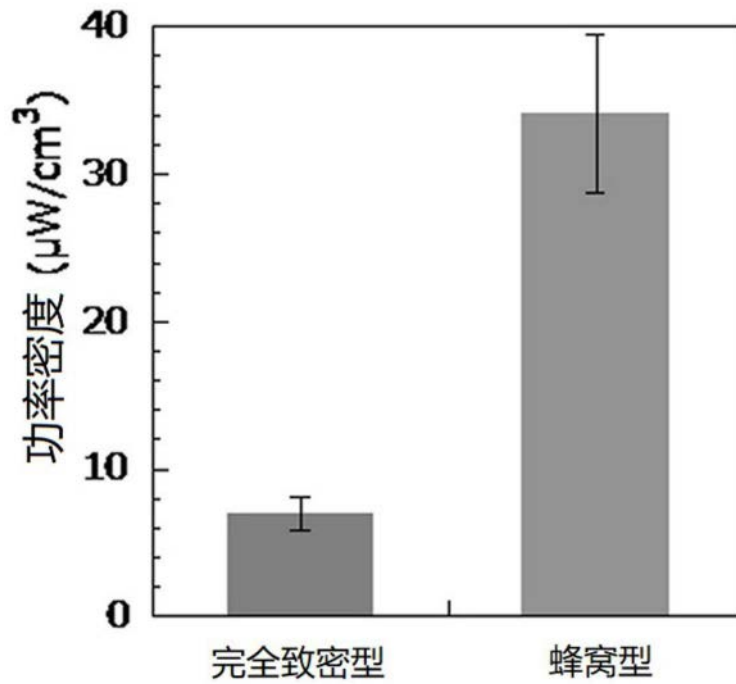


图15