



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101775565 A

(43) 申请公布日 2010. 07. 14

(21) 申请号 200910154364. 4

(22) 申请日 2009. 11. 30

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市浙大路 38 号

(72) 发明人 马天宇 张培 张昌盛 严密

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公司
33200

代理人 张法高

(51) Int. Cl.

C22F 1/16 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

提高 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金棒磁致伸缩性能的热处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种提高 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金棒磁致伸缩性能的热处理方法。包括如下步骤: 1) $\langle 112 \rangle$ 轴向取向的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金经表面及两端打磨处理后截成 $\Phi 5 \times 30 \sim 10 \times 50\text{mm}^3$ 规格的合金棒; 2) 将合金棒封装在真空的石英玻璃管中, 真空度约为 10^{-1}Pa , 将封装好的石英玻璃管置入磁场热处理炉管的中间部位, 在无外磁场条件下均匀升温到 $400 \sim 900^\circ\text{C}$, 保温 $10\text{min} \sim 2\text{h}$ 后开始炉冷降温, 同时施加外磁场, 磁场强度为 $0.1 \sim 1.2\text{T}$, 磁场方向与合金棒轴向成 $0 \sim 90^\circ$ 角, 炉冷至室温后取出。本发明通过磁场热处理, 使得 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金棒在无预压应力的情况下的磁致伸缩系数 λ 和压磁系数 d_{33} 分别提高了 $45\% \sim 65\%$ 和 240% 。施加预压应力后磁致伸缩性能有进一步的提高。

1. 一种提高 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金棒磁致伸缩性能的热处理方法,其特征在于包括如下步骤:

1) $\langle 112 \rangle$ 轴向取向的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金经表面及两端打磨处理后截成 $\Phi 5 \times 30 \sim 10 \times 50\text{mm}^3$ 规格的合金棒;

2) 将合金棒封装在真空的石英玻璃管中,真空度为 10^{-1}Pa ,将封装好的石英玻璃管放入磁场热处理炉管的中间部位,升温到 $400 \sim 900^\circ\text{C}$,保温 $10\text{min} \sim 2\text{h}$ 后开始炉冷降温,同时施加外磁场,磁场强度为 $0.1 \sim 1.2\text{T}$,磁场方向与合金棒轴向成 $0 \sim 90^\circ$ 角,炉冷至室温后取出。

2. 根据权利要求 1 所述的一种提高 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金棒磁致伸缩性能的方法,其特征在于:所述的 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向合金棒,其化学式为 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$,其中 $x = 0.1 \sim 0.4$, $y = 1.5 \sim 1.99$ 。

提高 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金棒磁致伸缩性能的热处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及磁性材料领域,尤其涉及一种提高 $\langle 112 \rangle$ 轴向择优取向 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金棒的磁致伸缩性能的方法。

背景技术

[0002] 铁磁体在磁场的作用下会发生形状或者尺寸的变化,这一现象被称为磁致伸缩。一般强磁物质的磁致伸缩系数只有 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 数量级。二十世纪六十年代,发现重稀土金属的磁致伸缩达到 10^{-3} 数量级,其中 Dy 单晶甚至还达到 10^{-2} 数量级。但是这样大的磁致伸缩数值只有在极低的温度下才能出现,无法在室温下使用。七十年代初,发现稀土与铁的立方 Laves 相化合物 RFe_2 ,在室温下具有很大的磁致伸缩系数,如单晶的 TbFe_2 合金在其易磁化方向的室温饱和磁致伸缩系数高达 2460×10^{-6} 。Tb 稀土离子是高度各向异性的(最扁的椭球状),因此 Tb-Fe 的交换作用很大,从而使得稀土亚点阵的磁化强度在室温时几乎保持不变,所以磁致伸缩值没有比低温时明显降低。但是, RFe_2 化合物具有很大的磁晶各向异性,在磁化时需要很高的外磁场,限制了应用范围。在晶体场理论的指导下,用磁致伸缩常数符号相同而磁晶各向异性常数符号相反的 RFe_2 和 $\text{R}'\text{Fe}_2$ 化合物组成磁晶各向异性相互补偿的伪二元系化合物 $\text{R}_x\text{R}'_{1-x}\text{Fe}_2$,可以在保持大磁致伸缩的同时,降低磁晶各向异性。这类材料被称为稀土巨磁致伸缩材料,最有代表性的就是 TbDyFe 合金(商业牌号 Terfenol-D)。

[0003] TbDyFe 巨磁致伸缩材料在室温下具有磁致伸缩应变大、居里温度高、能量密度高、频带宽、低频响应速度快等优点,在 21 世纪高新技术领域内占有重要的地位。TbDyFe 合金常温下的易磁化方向为 $\langle 111 \rangle$,但是制备 $\langle 111 \rangle$ 择优取向的晶体是非常困难的。很多研究者集中在制备与 $\langle 111 \rangle$ 夹角较小的 $\langle 112 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 取向晶体,也有优良的磁致伸缩性能。

[0004] 近年来,人们对 $\langle 112 \rangle$ 取向 TbDyFe 合金棒的制备工艺、取向形成、凝固组织形貌和磁致伸缩性能等方面进行了大量的研究,获得了较好的磁致伸缩性能,并实现了在某些特殊领域中的应用。但是目前还未见有系统地研究低磁场下磁场热处理温度、保温时间、磁场大小和磁场方向与 TbDyFe 合金棒的轴向夹角对 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向合金棒磁致伸缩性能影响的报道,本发明主要着眼于采用磁场热处理提高 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向 TbDyFe 合金的磁致伸缩性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种提高 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金材料磁致伸缩性能的方法。

[0006] 提高 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金棒磁致伸缩性能的方法包括如下步骤:

[0007] 1) $\langle 112 \rangle$ 轴向取向的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金经表面及两端打磨处理后截成 $\Phi 5 \times 30 \sim 10 \times 50 \text{mm}^3$ 规格的合金棒;

[0008] 2) 将合金棒封装在真空的石英玻璃管中,真空度为 10^{-1}Pa ,将封装好的石英玻璃

管放入磁场热处理炉管的中间部位,升温到 $400 \sim 900^{\circ}\text{C}$,保温 $10\text{min} \sim 2\text{h}$ 后开始炉冷降温,同时施加外磁场,磁场强度为 $0.1 \sim 1.2\text{T}$,磁场方向与合金棒轴向成 $0 \sim 90^{\circ}$ 角,炉冷至室温后取出。

[0009] 所述的 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向合金棒,其化学式为 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$,其中 $x = 0.1 \sim 0.4$, $y = 1.5 \sim 1.99$ 。

[0010] 本发明通过磁场热处理,使得 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金棒在无预压应力的情况下的磁致伸缩系数提高了 $45\% \sim 70\%$,压磁系数 d_{33} 也提高了近 240% 。施加预压应力后磁致伸缩性能有进一步的提高,线性段进一步增长,而且该发明的实施步骤简单易行,便于商业化生产。

具体实施方式

[0011] 在本发明中,1) $\langle 112 \rangle$ 轴向取向合金的制备:原材料为高纯 (99.9%) 的 Tb、Dy 和 Fe。该合金棒采用“一步法”工艺(即熔炼、定向凝固、热处理在一台设备上连续完成)制备。即先将熔炼设备抽真空到 10^{-3}Pa 时充入高纯氩气,然后采用高频感应加热,在超高温度梯度下实现定向凝固,之后在炉中进一步做热处理。2) 磁场热处理:为了防止样品在磁场热处理过程中氧化,在进行磁场热处理之前,先将样品封装在真空的石英玻璃管中,真空度约为 10^{-1}Pa 。然后将石英玻璃管放置在磁场热处理炉中并固定好。均匀升温到特定的热处理温度后,保温一段时间,并施加不同方向、不同大小的磁场,之后炉冷至室温后取出。3) 磁性能测量:主要测试磁场热处理对 $\langle 112 \rangle$ 轴向取向 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金棒的轴向磁致伸缩性能的影响。应变的测量采用电测法,电测法具有使用简单,精度高的特点,并且由于磁场变化慢,电阻应变片基本不受磁场的影响,我们采用惠更斯电桥技术测量应变,需要注意的是需要采用屏蔽线作为信号线避免噪声影响。此外,我们还测量了施加了预压应力的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金棒的磁致伸缩系数在磁场热处理前后的变化。

[0012] 实施例 1

[0013] 1) $\langle 112 \rangle$ 轴向取向的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金(其中 $x = 0.1 \sim 0.4$, $y = 1.5 \sim 1.99$)经表面及两端打磨处理后截成 $\Phi 5 \times 30\text{mm}^3$ 规格的合金棒,并测量合金棒的磁致伸缩值 λ 随外磁场 H 的变化及磁致伸缩值 λ 随 H 的变化率 $d\lambda/dH$ 与 H 的关系。得到饱和磁致伸缩值 λ_m 为 1010ppm ,压磁系数 d_{33} 为 $14150 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$ 。

[0014] 2) 将合金棒封装在真空的石英玻璃管中,真空度约为 10^{-1}Pa ,将封装好的石英玻璃管放入磁场热处理炉管的中间部位,在无外磁场条件下均匀升温到 400°C ,保温 10min 后开始炉冷降温,同时施加外磁场,磁场强度为 0.1T ,磁场方向与合金棒轴向平行,炉冷至室温后取出。

[0015] 3) 磁场热处理后再次测量合金棒的磁致伸缩值 λ 随外磁场 H 的变化及磁致伸缩值 λ 随 H 的变化率 $d\lambda/dH$ 与 H 的关系。得到饱和磁致伸缩值 λ_m 为 1500ppm ,压磁系数 d_{33} 为 $32800 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$,分别比磁场热处理前提高了 49% 和 232% 。当改变热处理的温度为 900°C 时,饱和磁致伸缩系数值 λ_m 为 1630ppm ,压磁系数 d_{33} 为 $34600 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$,分别比磁场热处理前提高了 61% 和 245% 。

[0016] 实施例 2

[0017] 1) $\langle 112 \rangle$ 轴向取向的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金(其中 $x = 0.1 \sim 0.4$, $y = 1.5 \sim 1.99$)经

表面及两端打磨处理后截成 $\Phi 7 \times 40\text{mm}^3$ 规格的合金棒,并测量合金棒的磁致伸缩值 λ 随外磁场 H 的变化及磁致伸缩值 λ 随 H 的变化率 $d\lambda/dH$ 与 H 的关系。得到饱和磁致伸缩值 λ_m 为 1080ppm,压磁系数 d_{33} 为 $14250 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$ 。

[0018] 2) 将合金棒封装在真空的石英玻璃管中,真空度约为 10^{-1}Pa ,将封装好的石英玻璃管置入磁场热处理炉管的中间部位,在无外磁场条件下均匀升温到 500°C ,保温 10min 后开始炉冷降温,同时施加外磁场,磁场强度为 0.1T,磁场方向与合金棒轴向平行,炉冷至室温后取出。

[0019] 3) 磁场热处理后再次测量合金棒的磁致伸缩值 λ 随外磁场 H 的变化及磁致伸缩值 λ 随 H 的变化率 $d\lambda/dH$ 与 H 的关系。得到饱和磁致伸缩值 λ_m 为 1600ppm,压磁系数 d_{33} 为 $34550 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$,分别比磁场热处理前提高了 48%和 242%。当改变保温时间为 2h 时,饱和磁致伸缩系数值 λ_m 为 1700ppm,压磁系数 d_{33} 为 $35200 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$,分别比磁场热处理前提高了 57%和 247%。

[0020] 实施例 3

[0021] 1)<112> 轴向取向的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金 (其中 $x = 0.1 \sim 0.4, y = 1.5 \sim 1.99$) 经表面及两端打磨处理后截成 $\Phi 8 \times 45\text{mm}^3$ 规格的合金棒,并测量合金棒的磁致伸缩值 λ 随外磁场 H 的变化及磁致伸缩值 λ 随 H 的变化率 $d\lambda/dH$ 与 H 的关系。得到饱和磁致伸缩值 λ_m 为 1100ppm,压磁系数 d_{33} 为 $14300 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$ 。

[0022] 2) 将合金棒封装在真空的石英玻璃管中,真空度约为 10^{-1}Pa ,将封装好的石英玻璃管置入磁场热处理炉管的中间部位,在无外磁场条件下均匀升温到 500°C ,保温 10min 后开始炉冷降温,同时施加外磁场,磁场强度为 0.1T,磁场方向与合金棒轴向平行,炉冷至室温后取出。

[0023] 3) 磁场热处理后再次测量合金棒的磁致伸缩值 λ 随外磁场 H 的变化及磁致伸缩值 λ 随 H 的变化率 $d\lambda/dH$ 与 H 的关系。得到饱和磁致伸缩值 λ_m 为 1710ppm, $d\lambda/dH$ 的最大值 d_{33} 为 $34150 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$,分别比磁场热处理前提高了 55%和 239%;当施加的磁场方向与合金棒的轴向成 20° 时,饱和磁致伸缩系数值 λ_m 为 1850ppm,压磁系数 d_{33} 为 $35530 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$,分别比磁场热处理前提高了 68%和 248%;当施加的磁场方向与合金棒的轴向成 45° 时,饱和磁致伸缩系数值 λ_m 为 1820ppm,压磁系数 d_{33} 为 $34900 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$,分别比磁场热处理前提高了 65%和 244%;当施加的磁场方向与合金棒轴向垂直时,饱和磁致伸缩系数值 λ_m 为 1840ppm,压磁系数 d_{33} 为 $35300 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$,分别比磁场热处理前提高了 67%和 247%。

[0024] 实施例 4

[0025] 1)<112> 轴向取向的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 合金 (其中 $x = 0.1 \sim 0.4, y = 1.5 \sim 1.99$) 经表面及两端打磨处理后截成 $\Phi 10 \times 50\text{mm}^3$ 规格的合金棒,并测量合金棒的磁致伸缩值 λ 随外磁场 H 的变化及磁致伸缩值 λ 随 H 的变化率 $d\lambda/dH$ 与 H 的关系。得到饱和磁致伸缩值 λ_m 为 1080ppm,压磁系数 d_{33} 为 $14200 \times 10^{-6}\text{T}^{-1}$ 。

[0026] 2) 将合金棒封装在真空的石英玻璃管中,真空度约为 10^{-1}Pa ,将封装好的石英玻璃管置入磁场热处理炉管的中间部位,在无外磁场条件下均匀升温到 500°C ,保温 10min 后开始炉冷降温,同时施加外磁场,磁场强度为 0.1T,磁场方向与合金棒轴向垂直,炉冷至室温后取出。

[0027] 3) 磁场热处理后再次测量合金棒的磁致伸缩值 λ 随外磁场 H 的变化及磁致伸缩

值 λ 随 H 的变化率 $d\lambda/dH$ 与 H 的关系。得到饱和磁致伸缩值 λ_m 为 1780ppm, $d\lambda/dH$ 的最大值 d_{33} 为 $34000 \times 10^{-6}T^{-1}$ 。分别比磁场热处理前提高了 65% 和 239%。当施加磁场的强度为 1.2T 时, 饱和磁致伸缩系数值 λ_m 为 1790ppm, 压磁系数 d_{33} 为 $34900 \times 10^{-6}T^{-1}$, 分别比磁场热处理前提高了 66% 和 246%。

[0028] 实施例 5

[0029] 1) $\langle 112 \rangle$ 轴向取向的 $Tb_xDy_{1-x}Fe_y$ 合金 (其中 $x = 0.1 \sim 0.4, y = 1.5 \sim 1.99$) 经表面及两端打磨处理后截成 $\Phi 10 \times 50mm^3$ 规格的合金棒, 并测量合金棒的磁致伸缩值 λ 随外磁场 H 的变化及磁致伸缩值 λ 随 H 的变化率 $d\lambda/dH$ 与 H 的关系。得到饱和磁致伸缩值 λ_m 为 1050ppm, 压磁系数 d_{33} 为 $14150 \times 10^{-6}T^{-1}$ 。

[0030] 2) 将合金棒封装在真空的石英玻璃管中, 真空度约为 $10^{-1}Pa$, 将封装好的石英玻璃管置入磁场热处理炉管的中间部位, 在无外磁场条件下均匀升温到 $800^\circ C$, 保温 30min 后开始炉冷降温, 同时施加外磁场, 磁场强度为 1.2T, 磁场方向与合金棒轴向垂直, 炉冷至室温后取出。

[0031] 3) 磁场热处理后再次测量合金棒的磁致伸缩值 λ 随外磁场 H 的变化及磁致伸缩值 λ 随 H 的变化率 $d\lambda/dH$ 与 H 的关系。得到饱和磁致伸缩值 λ_m 为 1760ppm, $d\lambda/dH$ 的最大值 d_{33} 为 $34100 \times 10^{-6}T^{-1}$ 。分别比磁场热处理前提高了 68% 和 241%。当施加外磁场方向与合金棒轴向的夹角为 20° 时, 饱和磁致伸缩系数值 λ_m 为 1780ppm, 压磁系数 d_{33} 为 $34950 \times 10^{-6}T^{-1}$, 分别比磁场热处理前提高了 69% 和 247%。