

特约专栏

巨磁致伸缩材料及应用研究进展

刘敬华, 张天丽, 王敬民, 蒋成保

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: 巨磁致伸缩材料是20世纪70年代发展起来的新型功能材料, 具有应变大, 能量转换效率高等优点, 在功能转换、智能驱动、智能传感等高新技术领域有重要应用。简要介绍了磁致伸缩及巨磁致伸缩材料的发展历史, 从稀土巨磁致伸缩材料、非稀土巨磁致伸缩材料的合金化研究、制备技术和应用技术等方面综述了我国巨磁致伸缩材料的发展历程, 介绍了我国的科研工作者在巨磁致伸缩材料研究领域所取得的重要研究成果, 最后对巨磁致伸缩材料发展及应用进行了展望。

关键词: 巨磁致伸缩材料; 磁致伸缩; 合金化; 制备; 应用

中图分类号: O482.54; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)04-0001-12

Giant Magnetostrictive Materials and Their Applications

LIU Jinghua, ZHANG Tianli, WANG Jingmin, JIANG Chengbao

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Giant magnetostrictive materials are new functional materials developed since 1970's, characterized by giant magnetostrain and powerful energy conversion. In this paper, an introduction of magnetostriction and the history of giant magnetostrictive materials, and a number of important research results obtained by our scientists in the field are described firstly. Then we review the recent developments of both rare earth and non-rare earth magnetostrictive materials. Finally, the tendency of developing the giant magnetostrictive materials is presented.

Key words: giant magnetostrictive materials; magnetostriction; alloying; preparation; application

1 前言

巨磁致伸缩材料是一种新型金属智能材料, 具有磁致伸缩应变大, 磁-机械耦合系数高, 能量密度高, 承受压应力大, 响应速度快, 可靠性好, 驱动方式简单等综合优点, 在航空航天、机械电子、环境能源、交通运输等领域有重要应用背景。

巨磁致伸缩材料的研究, 始于20世纪60年代, 在稀土金属中发现了0 K附近 10^{-3} 量级的磁致伸缩^[1], 比Fe, Ni等传统磁致伸缩合金高出数百倍。在此基础上, 人们在RZn合金系中开发了TbDyZn和TbGdZn低温巨磁致伸缩材料^[2]。1972年, Clark等在RFe₂合金系中开发出具有低磁晶各向异性的室温巨磁致伸缩材料TbDyFe₂, SmDyFe₂等^[3]。其中Tb_xDy_{1-x}Fe_y ($x=0.27\sim0.3$, $y=1.9\sim1.95$)合金具有最佳的室温性能, 被称为Terfenol-D合金^[4-5]。2000年以来, Clark等人发现了FeGa, FeBe

等新Fe基非稀土磁致伸缩材料, 具有低场大磁致伸缩和良好的力学性能^[6-7], 其中FeGa合金被命名为Galfenol合金。

发展到今天, 巨磁致伸缩材料已经形成一类重要的金属智能材料, 并引发了电子信息系统、传感系统、振动系统等高新技术的革命性变化。在巨磁致伸缩材料的发展过程中, 我国的科研工作者取得了一批重要的研究成果。本文主要综述我国在稀土巨磁致伸缩材料和新型非稀土巨磁致伸缩材料的基础研究及应用研究方面的进展。

2 稀土巨磁致伸缩材料

2.1 TbDyFe磁致伸缩材料的合金化研究

在单晶Terfenol-D中用Al取代Fe使其晶格常数增加, 居里温度降低, 各向异性补偿温度提高20 K, λ_{111} 从 1.01×10^{-3} 增加到 1.54×10^{-3} ^[8]。添加少量B可以有效抑制对磁致伸缩有害的RFe₃相形成, 进而提高合金的磁致伸缩性能^[9]。Mn取代Fe, 虽然合金的相组成仍然是主相Laves相和少量富稀土相, 但饱和磁致伸缩 λ_s , 饱和磁化强度 M_s 和磁晶各向异性 K_1 降低^[10]。

收稿日期: 2012-01-17

基金项目: 科技部973计划项目(2012CB619404)

作者简介: 刘敬华, 男, 1978年生, 博士, 讲师

通信作者: 蒋成保, 男, 1968年生, 教授, 博士生导师

用 Pr 取代 Tb 或 Dy 使各向异性补偿成分点向高 Tb 方向移动, 成分为 $\text{Tb}_{0.25}\text{Dy}_{0.65}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{1.85}$ 的合金磁致伸缩达到最大值^[11]。对 $\text{Dy}_{0.72-x}\text{Tb}_x\text{Pr}_{0.3}(\text{Fe}_{0.9}\text{B}_{0.1})_{1.93}$ ($0 \leq x \leq 0.70$) 合金, x 从 0.15 增加到 0.25, 易磁化方向从 $\langle 100 \rangle$ 轴向 $\langle 111 \rangle$ 轴转变。具有单相 Laves 相的 $\text{Tb}_{0.25}\text{Dy}_{0.45}\text{Pr}_{0.3}(\text{Fe}_{0.9}\text{B}_{0.1})_{1.93}$ 合金在室温具有大的自发磁致伸缩 ($\lambda_{111} \approx 1850 \times 10^{-6}$) 和低的各向异性^[12]。Al, Ga, Cr, Mn 等元素取代 $\text{Tb}_{0.25}\text{Dy}_{0.65}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{1.85}$ 中的 Fe 均能保持 Laves 相结构, 但居里温度和磁致伸缩性能下降^[13-15]。Pr 含量高达稀土总量 80% 的 $(\text{Tb}_{0.2}\text{Pr}_{0.8})-(\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6})_{1.93-x}\text{B}_x$ 磁致伸缩合金^[16], 其 Laves 相的居里温度和晶格常数随硼含量的增加而增加, 少量的硼能降低合金的磁晶各向异性, 从而改善室温低场磁致伸缩性能。

北京航空航天大学通过改变 TbFe_2 和 DyFe_2 的比例, 同时添加高居里温度元素 Co^[17-19], 同步实现了易轴转变温度的降低和居里温度的提高, 从而显著拓宽了材料磁致伸缩性能优异的菱形相区, 成功研制了宽温域巨磁致伸缩合金, 在 $-80 \sim +100$ °C 范围内都保持了高的磁致伸缩性能(如图 1 所示), 温度系数是传统 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 合金的 1/3。此外, 研究表明, 添加 Co 并没有改变合金的易磁化方向, 超精细电子结构研究揭示了 Co 元素添加导致 3d 电子层填满状态的变化^[20]。

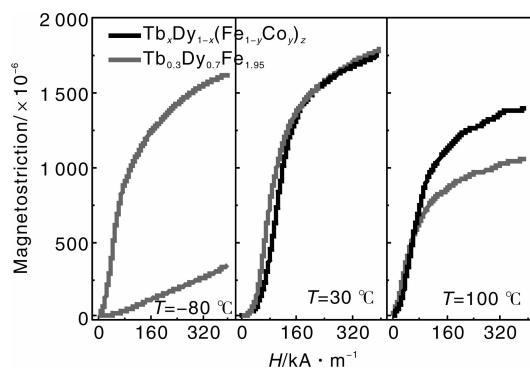


图 1 TbDyFeCo 合金在 -80 °C, 30 °C 和 100 °C 的磁致伸缩曲线

Fig. 1 Magnetostriction curves of TbDyFeCo alloys measured at -80 °C, 30 °C and 100 °C

TbDyFe 合金的电阻率过低, 仅仅为 $60 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 即使在低频下也会有涡流发生, 严重限制了其实际应用。Si 元素添加能大幅提高其电阻率。Si 含量为 $x = 0.025$ 和 $x = 0.1$ 的铸态合金电阻率比未添加 Si 的 TbDy-Fe 三元合金分别提高了 66% 和 97%, 而 $\langle 110 \rangle$ 取向晶体的电阻率略小于铸态^[21]。此外, 在 Si 合金化的基础上, 通过合理的成分设计, 实现了合金元素选择性分布控制, 使合金保持主相 Laves 相不变以保证大磁致伸缩

效应, 同时 Si 元素选择性地进入富稀土 R 相可提高耐腐蚀性, 从而开发了耐腐蚀巨磁致伸缩材料^[22], 在磁致伸缩性能基本相当的情况下, 耐腐蚀性能提高 10 倍(如图 2 所示)。电极化曲线和阻抗测量表明, 腐蚀电流下降 5 倍, 阻抗提高 1 倍。第一原理计算结果表明, Si 元素添加使稀土元素费米面附近电子能量显著降低, 从而降低了腐蚀速率。

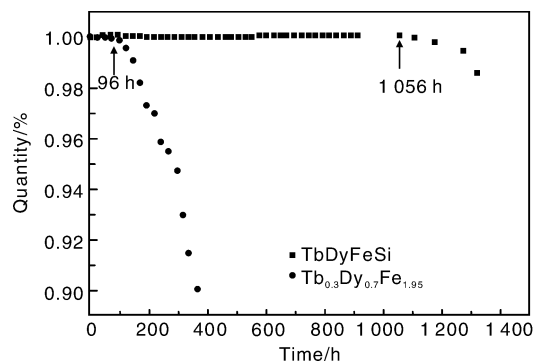


图 2 在 3.5% NaCl 水溶液中的浸泡实验表明, TbDyFeSi 合金比 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ 合金的耐蚀性明显增强

Fig. 2 Weight loss curves of TbDyFeSi alloy vs. $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$ alloy in 3.5% NaCl solution

TbDyFe 合金的磁致伸缩性能具有较宽的滞后特征, 主要来源于其较大的磁晶各向异性。添加 Ho 可有效降低合金的磁晶各向异性, 进而显著降低磁致伸缩应变滞后磁场^[23-24]。合金依然具有 Laves 单相结构, 晶格常数随 Ho 含量增加而减小。在 Ho 含量小于 0.3% 时, 通过调整 Tb 和 Dy 元素的比例, TbDyFeHo 合金在较宽的温度范围均具有窄滞后巨磁致伸缩特性。

2.2 SmFe 体系磁致伸缩材料的合金化研究

钢铁研究院戴礼智等人是我国开展磁致伸缩材料研究的前驱之一, 他们在 Sm-Fe 合金中加入 Mo 和 V, 用 X 射线衍射研究了合金中 Laves 相金属间化合物的磁致伸缩与结构之间的关系以及在磁致伸缩上引起的晶格畸变^[25]。

稀土元素取代 Sm 元素对 SmFe 合金的内禀性能及磁致伸缩性能影响显著。对于 $\text{Sm}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}$ 合金, 当 $x < 0.15$ 时易磁化方向为 $\langle 111 \rangle$, 当 $x > 0.4$ 时易磁化方向为 $\langle 100 \rangle$, 合金的磁致伸缩随 Dy 含量的增加而降低^[26]。Pr 取代 Sm 后 $\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_2$ 的磁致伸缩在 $x = 0.1$ 时出现峰值^[27-29]。少量 Nd 取代 Sm 明显提高合金的负磁致伸缩 ($\lambda_{//} - \lambda_{\perp} = -2187 \times 10^{-6}$) (如图 3 所示)^[30-31]。

用 Co, Mn, Al 等元素取代低场性能较好的 $\text{Sm}_{0.88}\text{Dy}_{0.12}\text{Fe}_2$ 中的 Fe 元素, 均降低了合金的磁致伸缩^[32-33]。

2.3 稀土巨磁致伸缩材料的理论研究

杨森等采用同步辐射 X 射线技术系统研究了 TbCo_2 -

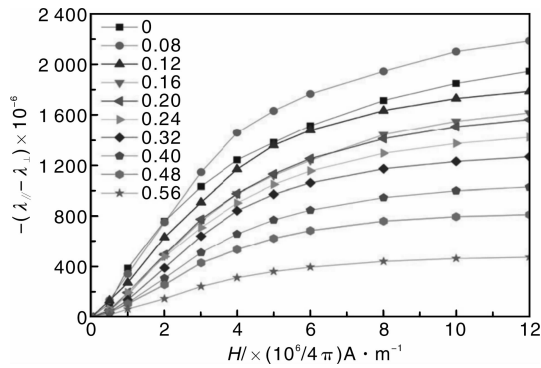


图3 $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1.55}$ 合金在不同磁场强度下的磁致伸缩曲线

Fig. 3 Magnetostriction curves of $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1.55}$ alloys in different applied magnetic fields

DyCo_2 合金体系的结构和性能^[34], 发现自旋再取向温度是以 $\langle 111 \rangle$ 方向为易轴的菱形相和以 $\langle 001 \rangle$ 方向为易轴的四方相这 2 个准同型相的相界表示的 (如图 4 所示), 准同型相界成分合金呈现两相共存的状态, 磁晶各向异性达到完全补偿的最小值, 测量结果显示磁滞后最小, 而磁致伸缩性能较邻近成分的合金有一跃升, 铁磁性材料中准同型相界的发现为设计新型磁致伸缩材料提供了新思路。

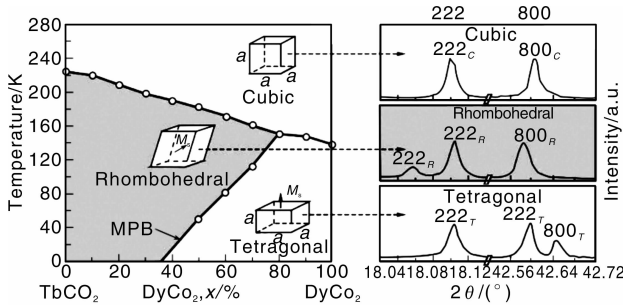


图4 $\text{TbCo}_2\text{-DyCo}_2$ 合金相图及不同相区的同步辐射 XRD

Fig. 4 Phase diagram of $\text{TbCo}_2\text{-DyCo}_2$ (a) and synchrotron XRD patterns of cubic paramagnetic phase, rhombohedral ferromagnetic phase and tetragonal ferromagnetic phase (b)

TbDyFe 合金磁致伸缩的饱和值及其磁滞特性均具有明显的压应力相关性, 如图 5 所示。对于 TbDyFe 巨磁致伸缩合金中的初始畴位置普遍认为是仅仅在晶面内沿着易轴方向与压应力方向垂直, 这难以解释饱和和磁致伸缩随压应力而增大的现象。近期研究表明^[110]取向的 TbDyFe 晶体垂直于应力方向的晶面中存在的应力性各向异性, 会改变初始畴的构型^[35]。随着压力的增大, (110) 晶面内初始畴从 $\langle 111 \rangle$ 方向转向 $\langle 110 \rangle$ 方向, 因而饱和磁致伸缩提高。

$[110]$ 取向的 TbDyFe 取向晶体, 其磁滞 (磁致伸缩

滞后磁场) 从 0 MPa 的 $33 \times (10^3/4\pi) \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 增加到 30 MPa 的 $70 \times (10^3/4\pi) \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, 而加压到 120 MPa 磁滞只有 $16 \times (10^3/4\pi) \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 。基于唯象理论的研究表明, 畴旋转的不可逆性是产生滞后的根源。在低压应力范围内, 随压应力增大, 更多的畴转至应力垂直面, 成为 90° 畴, 而在磁晶各向异性占主导的低压阶段磁化过程中 90° 畴不可逆转至外场方向, 压力增大, 90° 畴体积分数增多, 因而磁致伸缩滞后增大。当所有畴在压应力作用下转至应力垂直面, 90° 畴体积分数达到 100%, 磁致伸缩滞后达到最大, 继续增大压应力, 磁弹性能在自由能分布中占主导地位, 减小并最终消除了 90° 畴旋转的不可逆性, 因而磁致伸缩滞后随压力继续增大而逐渐减小^[36]。

2.4 稀土巨磁致伸缩材料的制备技术

2.4.1 稀土巨磁致伸缩材料取向晶体和单晶

用定向凝固工艺, 主要有提拉法、坩埚下降法和区熔法, 制备出稀土巨磁致伸缩材料取向晶体或单晶是实现其优异磁致伸缩特性的关键。

中科院物理所采用冷坩埚提拉法成功制备出 TbDy-FeAl , TbDyFeMn $\langle 111 \rangle$ 无孪晶单晶体^[37-38], 从消除了孪晶界对畴钉扎作用的角度提高了合金的磁致伸缩。北京科技大学利用低温、梯度水平炉, 获得了 $\langle 113 \rangle$ 轴向取向的稀土超磁致伸缩材料^[39]。钢铁研究总院和有色金属研究总院采用一步法制备工艺, 将熔炼、坩埚下降法晶体生长、热处理集成到一套系统中, 实现了材料的量产。

北京航空航天大学采用无坩埚的悬浮区熔法成功制备了 $\langle 110 \rangle$ 取向 TbDyHoFe 单晶体^[23], 生长的固液界面为凸平面, 该晶体具有优异的磁致伸缩性能, 在 -60°C 和 15°C , 外加磁场仅为 50 mT 时, 该单晶体的磁致伸缩性能分别达到 1100×10^{-6} 和 1054×10^{-6} 。

使用有坩埚的定向凝固, 可以避免表面张力的影响, 有利于制备沿轴向性能均匀的大尺寸 TbDyFe 合金取向晶体。北京科技大学和北京航空航天大学利用区熔法制备出 $\langle 110 \rangle$ TbDyFe 取向晶体, 北京航空航天大学制备出直径超过 60 mm 的 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 112 \rangle$ 取向 $\text{Tb}_y\text{Dy}_{1-y}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2$ ($T = \text{Mn, Co}$) 晶体。取向晶凝固形态为树枝状, 生长速度越高, 片层结构越窄。在预压力低于 10 MPa 时, 低磁场中室温和低温的 $\langle 112 \rangle$ 取向磁致伸缩系数更大, 高温时 $\langle 110 \rangle$ 取向磁致伸缩系数更大^[40-43]。

磁场下的取向凝固, 国外报道了在微重力条件下同时施加外磁场制备出 $\langle 111 \rangle$ 取向的 TbDyFe 晶体, 磁致伸缩系数可达 2200×10^{-6} ($H = 1.5 \text{ T}$)^[44]。磁场也可以

有效抑制热和溶质的传输,充分发挥扩散作用,同时在冷却过程中在材料内部感生磁有序。上海交通大学在常

规重力条件下,通过施加更大的静磁场(140 mT),获得 70% 的 $\langle 111 \rangle$ 取向的 TbDyFe 凝固组织^[45]。

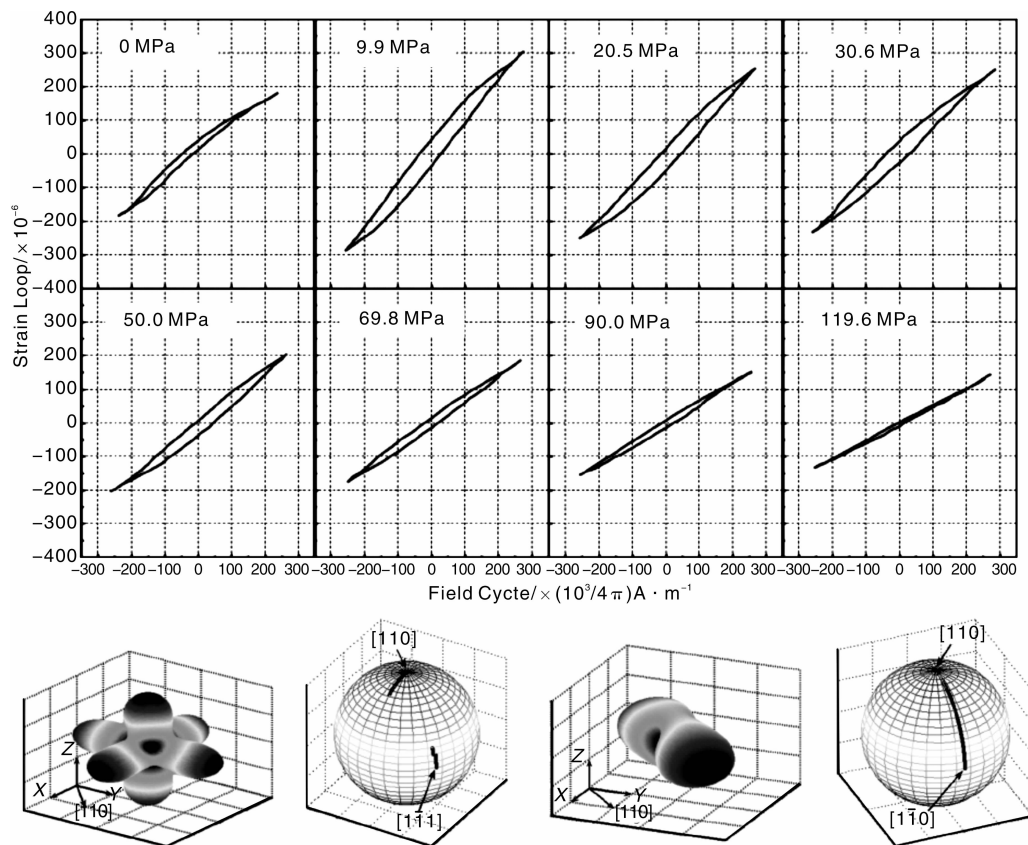


图 5 不同压应力下 TbDyFe 合金磁致伸缩和磁致伸缩滞后模拟

Fig. 5 The simulated saturation magnetostriction and magnetostriction hysteresis under different compressive pre-stresses

2.4.2 稀土巨磁致伸缩薄膜材料

稀土巨磁致伸缩材料薄膜具有良好的软磁特性,尤其在低场下磁致伸缩性能显著提高,是微型作动器和传感器的理想材料。制备稀土巨磁致伸缩材料薄膜的方法有磁控溅射、分子束外延、离子束溅射、离子镀等,人们通常采用磁控溅射法制备巨磁致伸缩材料薄膜。巨磁致伸缩材料薄膜分为单层膜和多层膜。采用直流磁控溅射可以获得非晶态 TbDyFe 薄膜,经 400 °C 热处理后沿薄膜表面的易磁化方向表现出磁各向异性^[46-47]。在沉积过程中加入预应力能明显提高磁各向异性。

为进一步提高巨磁致伸缩材料的软磁特性和低场特性,发展了巨磁致伸缩材料多层膜。多层膜一般是由巨磁致伸缩材料与其它软磁材料(如 Fe, FeNi, FeB, FeCo 等)交替沉积而成,每层薄膜的厚度小于磁交换长度,在磁场作用下,由于不同膜层之间的交换耦合作用,提高了平均饱和磁化强度,使多层膜的饱和磁场大幅减小,具有良好的软磁特性^[48]。

2.4.3 烧结稀土巨磁致伸缩材料

其制备方法是將一定成分的母合金破碎成粉末,在

模具中压制成型,然后在保护气氛下烧结制成样品。北京科技大学从 90 年代初开展了 TbDyFe 合金粉末冶金工艺及其对磁致伸缩性能影响的研究,主要结果包括各工艺参数对烧结态 TbDyFe 合金的组织、结构、密度及磁致伸缩性能的影响规律等^[49-50]。实验表明,粉末压型时的磁场取向和后续样品的磁场热处理对提高材料磁致伸缩性能具有非常重要的作用,通过这些手段制得的烧结 TbDyFe 合金样品为 $\langle 111 \rangle$ 取向的多晶体,其最大磁致伸缩应变可达 1400×10^{-6} ,样品具有明显的压力效应。

2.4.4 稀土巨磁致伸缩粘结复合材料

针对稀土巨磁致伸缩材料力学性能差,不易加工以及在外加高频交变磁场作用下涡流损耗严重的问题,人们发展了巨磁致伸缩颗粒与树脂混合的复合材料。

研究表明,颗粒大小、磁场取向以及树脂粘度均对复合材料的磁致伸缩性能有重要影响。采用较大的 Terfenol-D 颗粒和较低的树脂粘度有望获得较高磁致伸缩性能。在磁场下成型可以提高颗粒的择优取向度,进而提高复合材料的磁致伸缩性能。此外,固化温度对粉末

粘结材料的密度及抗压强度有明显影响^[51]。

将 $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 合金粉末与粘结剂在模压压力为 112 MPa 下制成 $\phi 10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 或 $\phi 10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的棒状样品。研究表明,当 $x = 0.7$ 时,合金具有较好的磁致伸缩性能。棒状 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ 合金在 $H = 200\text{ kA/m}$, 293 K 条件下的磁致伸缩约为 600×10^{-6} , 磁机械耦合系数最大值为 0.4, 动态磁致伸缩系数为 2.69 nm/A , 增量磁导率 d_{33} 为 2.84 ^[52]。在 200 kA/m 静磁场下加压 800 MPa 获得了 SmDyFe/树脂粘结复合材料,其磁化行为和磁致伸缩均表现出明显的压应力效应^[53]。

用颗粒尺寸 $74 \sim 150\text{ }\mu\text{m}$, 质量分数为 90% 的 TbDyFe 合金颗粒制备出的复合材料在 400 kA/m 磁场下磁致伸缩性能可达 723×10^{-6} ^[54]。与 TbDyFe 取向晶体相比,复合材料的电阻率提高了 5 个数量级,在 32.7 mT 偏置磁场下声速降低 $1/3$ 以上,涡流损耗因子在 $2 \times 10^5\text{ Hz}$ 条件下的降幅超过 90%,在 $1 \times 10^7\text{ Hz}$ 的高频条件下仍可降低近 50%。采用直径为 $200 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 的 TbDyFe 单晶颗粒,与树脂混合并在磁场取向中固化,获得了颗粒 $\langle 111 \rangle$ 方向定向排布的高性能粉末粘结巨磁致伸缩材料。合金颗粒在树脂中成近链状排列,如图 6 所示。材料在 17 MPa 压力下在磁致伸缩系数达到 $1\,360 \times 10^{-6}$ ^[55]。

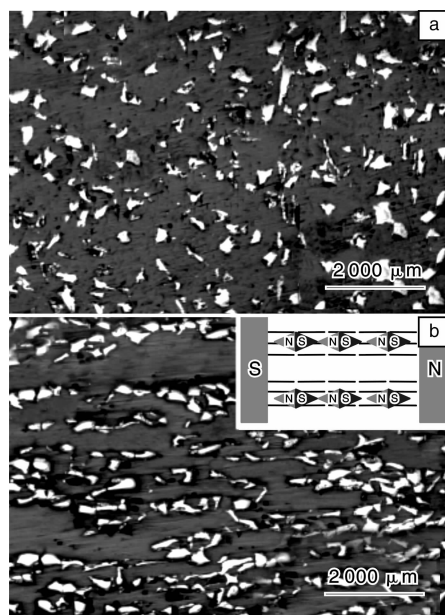


图6 (a)未磁场取向和(b) $8\,000 \times (10^3/4\pi)\text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场下取向的金相照片

Fig. 6 Transverse section micrographs of the composites cured at the applied magnetic field (a) $0 \times (10^3/4\pi)\text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ and (b) $8\,000 \times (10^3/4\pi)\text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$

2.4.5 稀土巨磁致伸缩材料的表面改性

北京有色金属研究总院采用辉光放电离子渗氮方法

研究了表面氮化对 $(Tb, Dy)Fe_2$ 稀土磁致伸缩材料的耐腐蚀性能、表面机械性能及磁致伸缩性能的影响^[56]。结果发现:通过表面离子渗氮处理,可显著改善材料耐腐蚀性能,材料表面硬度由 $5\,870\text{ MPa}$ 提高到 $6\,220\text{ MPa}$, 耐磨性能也大幅提高,并且材料磁致伸缩性能几乎未受影响。研究表明,表面离子渗氮是一种适用于稀土超磁致伸缩材料表面改性的方法。

3 非稀土巨磁致伸缩材料

近年来,科技工作者们开发出一种综合传统磁致伸缩合金和稀土磁致伸缩合金二者优点的新型磁致伸缩材料,既具有良好的力学性能又有较大的磁致伸缩性能。2000年,美国学者 Clark 博士发现非磁性原子 Ga 的添加可以将 Fe 的磁致伸缩系数提高 10 倍以上,引起了人们极大的关注。该材料具有低饱和磁场、高磁化强度、良好的力学性能和可加工性等,最近的应力退火研究表明,该材料可以同时应用在拉应力和压应力场合。FeGa 合金的这些特性将会拓展磁致伸缩材料在作动、传感和能量采集等方面的应用。

Xing 等人在对 FeGa 合金成分及热处理过程对磁致伸缩性能的影响进行了规律性研究后,确定了磁致伸缩性能同 Ga 原子含量的关系曲线如图 7 所示^[57],并按照合金相结构划分为 4 个部分: I 区中的 FeGa 合金在淬火条件下为无序的 A2 单相,磁致伸缩随 Ga 原子含量增加而升高,淬火态 19% (原子分数) Ga 的 $(3/2)\lambda_{100}$ 可达到 400×10^{-6} ; II 区为 A2 同 DO_3 的两相混合区,该区域中磁致伸缩随 Ga 含量升高而下降;进入 III 区后,合金形成 DO_3 单相,性能再次提高,当 Ga 原子含量为 27.5% 时,由于弹模软化的结果,可以获得很高的磁致伸缩;而当 Ga 原子含量超过 28% 后(IV 区)出现不利于磁致伸缩性能的第二相,导致性能随之大幅下降。

Wu 采用全电势线性缀加平面波方法对 FeGa 合金的磁性及磁致伸缩进行了第一原理计算, DO_3 , B2-like 及 $L1_2$ 3 种晶体结构的磁致伸缩系数 λ_{100} 的计算值分别为 -107×10^{-6} , $+380 \times 10^{-6}$ 和 -298×10^{-6} ^[58]。对于 Fe-Ga 合金产生大磁致伸缩的原因, Wu 在文章中指出,这是由 Fe 原子非简并的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道下自旋间的自旋轨道耦合效应所引起的,但两者的强烈作用是如何导致 Fe-Ga 合金产生大磁致伸缩仍未清楚。

Lograsso 等人根据 Ga 原子添加后引起的 FeGa 合金磁致伸缩性能较 $\alpha\text{-Fe}$ 提高的部分,同 Ga 原子含量的平方成线性正比关系这一实验结论,预测在 FeGa 合金中存在 Modified- DO_3 晶体结构,或可以称之为 B2-like 结构^[59]。Wuttig^[60] 和 Cullen^[61] 认为这种结构的本质是沿

[001]方向排列的 Ga-Ga 原子对, $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金 X 射线吸收光谱的测试结果证明 Ga-Ga 原子对存在的可能性^[62]。Mudivarthi^[63]使用小角度中子衍射方法和 Kerr 显微镜发现纳米团簇与基体有不同的磁化行为。

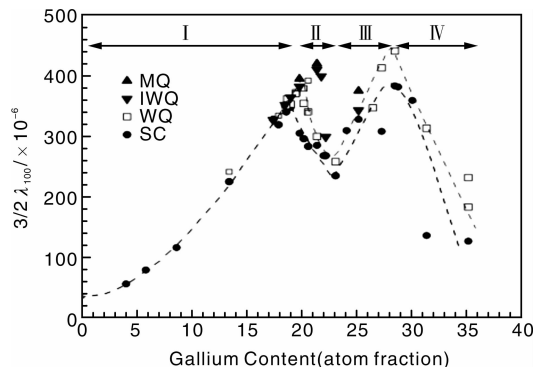


图 7 FeGa 合金 $(3/2)\lambda_{100}$ 同 Ga 原子含量的关系

Fig. 7 $(3/2)\lambda_{100}$ dependence on Ga content for FeGa alloys. SC, slow-cooling; WQ, RT-water quench; IWQ, ice-water quench; MQ, metallic quench

Bhattacharyya 等人对 Fe-19% Ga 合金进行了透射电镜观察, 在 A2 基体相中发现弥散分布的纳米级 D_{03} 相^[64], 并认为这是 FeGa 合金大磁致伸缩的来源。据此 Khachaturyan^[65]等人提出了另一种模型解释 FeGa 合金的巨磁致伸缩, 认为 D_{022} -like 的四方纳米团簇是关键因素^[66-67]。Boisse^[68]等人依据该模型对 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金进行了原子尺度有序和团簇的模拟, 同实验得到的高分辨像基本吻合。

然而 Wu 等人根据分别对纳米级的 B2-like 及 D_{03} 相进行第一原理计算结果, 认为纳米级的 B2-like 相具有负的磁致伸缩性能, 而纳米级的 D_{03} 相仅具有非常小的正磁致伸缩性能, 据此他判断基体相中的纳米级沉淀不足以产生巨磁致伸缩效应, FeGa 合金的大磁致伸缩另有起源^[69]。

虽然关于 FeGa 合金的磁致伸缩的起源还不明朗, 但人们相信 FeGa 合金的磁致伸缩机理研究对开发新型磁致伸缩材料将会提供新的线索。

国内从 2002 年陆续报道了关于新型非稀土磁致伸缩材料的研究工作, 取得了重要进展, 以下主要评述国内非稀土磁致伸缩材料研究结果。

3.1 FeGa 磁致伸缩材料的合金化研究

对 FeGa 进行合金化的研究, 根据添加元素类别及方式, 可以分为 2 类: B 和 Cr 原子固溶、过渡族元素取代方式添加^[70-74]。

$(\text{Fe}_{0.81}\text{Ga}_{0.19})_{100-x}\text{B}_x$ 合金在 $x=1$ 时由 A2 相和 Fe_2B 相组成, 在 $x=5\sim 20$ 时, 由 A2 相、 Li_2 相和 Fe_2B 相组

成。铸态 $(\text{Fe}_{0.81}\text{Ga}_{0.19})_{100-x}\text{B}_x$ 合金在 $x=1$ 和 $x=10$ 时具有最大磁致伸缩性能^[70]。淬火态合金的磁致伸缩随 B 含量增加先增大后减小。其中 $x=10$ 时淬火态 $(\text{Fe}_{0.81}\text{Ga}_{0.19})_{90}\text{B}_{10}$ 合金的磁致伸缩性能比 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金提高了 80%。分析认为 B 含量低时, 析出 Fe_2B 相, 导致 Fe-Ga 合金基体中 M- D_{03} 相中 Ga 含量上升, 磁致伸缩提高。B 含量高时, 合金出现了过多的 Fe_2B 相和 Li_2 相, 磁致伸缩下降。同时 B 添加, 还大幅提高了 FeGa 合金的室温力学性能, 抗拉强度达到 548 MPa, 延伸率达到 3.56%。此外, 如果在 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 合金中固溶 2% 的 Cr 原子, 可同时提高合金的磁致伸缩性能和室温力学性能, $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{98}\text{Cr}_2$ 合金最大磁致伸缩系数达到 70×10^{-6} , 延伸率较 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 合金提高 0.6%^[71]。

少量 Si, Ge 或 Sn 取代 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金中的 Ga 原子, 合金保持 A2 相结构, 饱和磁致伸缩值变化不大。如果添加量继续增加, 因出现大量 $\text{FeSn}(\text{Ga})$ 非磁性相, 导致饱和磁致伸缩值降低^[72]。在 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 和 $\text{Fe}_{81}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_{19}$ 合金中还发现了明显的体磁致伸缩现象。当磁场小于 0.3T 时, 合金发生的是线磁致伸缩, 大于 0.3T 时, 体磁致伸缩开始发生^[73]。Mn 添加对 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金的电阻影响较大。Mn 元素的原子百分比低于 6% 时, 合金仍然保持立方单相。电阻率上升, 居里温度下降。当 Mn 含量增加到 8% 时, 磁致伸缩出现峰值^[74]。

3.2 FeGa 合金的磁致伸缩特性研究

FeGa 合金有良好的力学性能, 可进行拉伸变形。通过拉应力退火处理可以使 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 合金中的磁晶在生长方向择优排列。FeGa 棒 $\langle 001 \rangle$ 择优生长方向的磁晶各向异性和织构中多晶条形颗粒的形状各向异性方向一致。在无外应力条件下磁致伸缩达到 200×10^{-6} 。在压应力下, 磁致伸缩值最大变化达到 180×10^{-6} ^[75], 如图 8 所示。

$\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金 $\langle 001 \rangle$ 取向晶体在大载荷 (0~431 MPa) 条件下具有稳定的饱和磁致伸缩 (如图 9 所示), 其磁致伸缩行为随压应力呈两阶段变化规律^[76]。 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金 $\langle 001 \rangle$ 取向晶体在不同载荷下的 2 个阶段磁致伸缩行为具有完全不同的物理机制: 在低压应力载荷下, 磁晶各向异性主导 FeGa 合金 $\langle 001 \rangle$ 取向晶体的磁致伸缩行为; 在大压应力载荷下, 磁弹性能对 FeGa 合金的磁致伸缩行为起主导作用。

3.3 Mn 基反铁磁致伸缩合金

Mn-X ($X = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$) 合金是一类具有反铁磁特性的磁致伸缩材料^[77-80], $\text{Mn}_{42}\text{Fe}_{58}$ 合金, 在 1T 的外磁场和 1.52 MPa 的压应力下具有 -581×10^{-6} 的磁场诱发应变。 $\text{Mn}_{85.5}\text{Fe}_{9.5}\text{Cu}_{5.0}$ 合金中获得了 -483×10^{-6} ($\sim 10 \times$

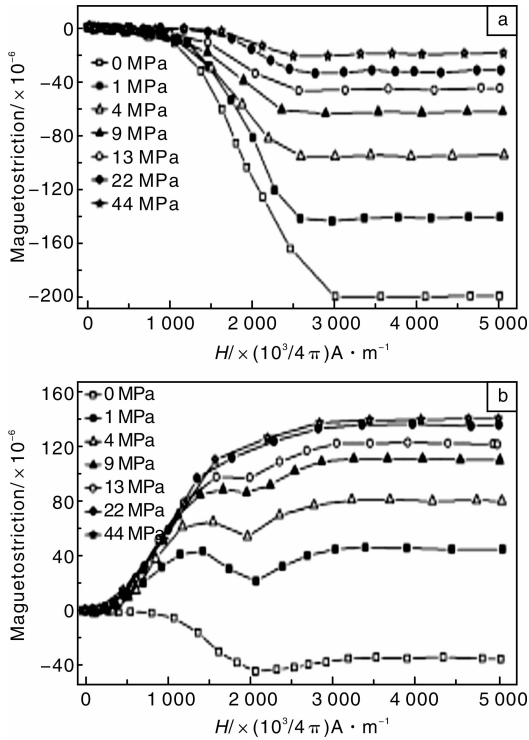


图8 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 拉应力退火材料中的磁致伸缩: (a)垂直磁场测量到的磁致伸缩, (b)平行磁场测量到的磁致伸缩

Fig. 8 Magnetostriction of a tensile stress treated sample, measured in (a) perpendicular and (b) parallel magnetic field under various compressive pre-stresses

($10^6/4\pi$) $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$) 的应变。 $\langle 100 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$ 混合取向的 $\text{Mn}_{50}\text{Fe}_{50}$ 丝材, 在 1.2 T 磁场下具有 750×10^{-6} 的应变。这一类合金属于 γ -Mn 基反铁磁形状记忆合金, 在磁场的诱导下发生四方畸变。当马氏体相变温度 M_s 与奈尔温度 T_N 接近时, 反铁磁-铁磁转变与马氏体转变发生耦合, 产生了磁相变; 但当 M_s 与 T_N 相差较大时, 磁化时也产生了可观的反铁磁转变磁致伸缩。有观点认为可能是磁场诱发, 在母相中产生了微孪晶, 但缺乏实验证据。

3.4 非稀土巨磁致伸缩合金的制备技术

3.4.1 非稀土巨磁致伸缩合金取向多晶和单晶体

目前已经通过提拉法、深过冷法和区熔法等定向凝固工艺制备出 FeGa 取向晶体和单晶, 并获得优异的磁致伸缩性能。中科院物理所采用冷坩埚提拉法成功制备出 FeGa 合金 $\langle 001 \rangle$ 取向晶体^[75]。上海交通大学利用深过冷制备出 FeGa 合金取向晶体^[81], 北京航空航天大学采用光学悬浮区熔法成功制备了 $\langle 001 \rangle$ 取向 FeGa 合金单晶体^[82], 并制备出直径超过 40 mm 的高性能 FeGa 合金取向晶体。

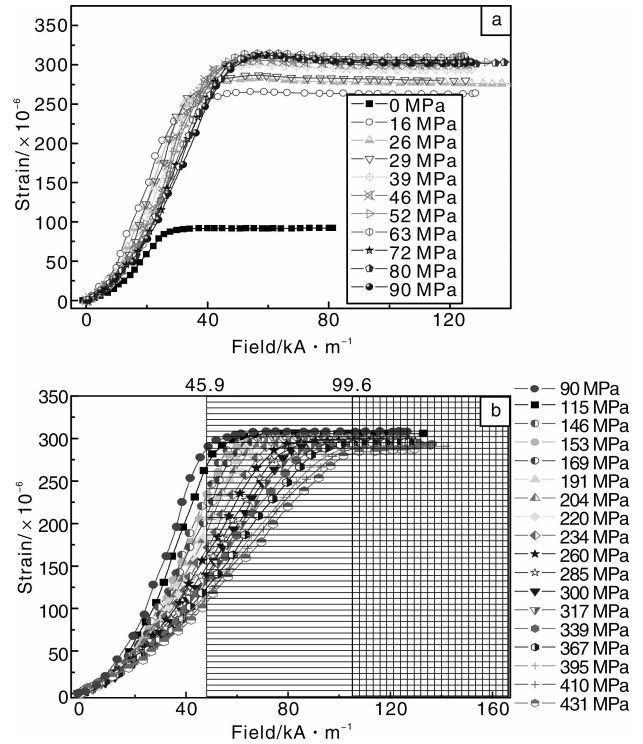


图9 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 取向晶体大压力范围内的磁致伸缩能

Fig. 9 Magnetostrictive properties of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ alloy under high load

3.4.2 非稀土巨磁致伸缩丝材

磁致伸缩丝材在扭矩传感器、压力换能器和位移传感器和其它磁性传感器等高新技术领域具有重要应用。通过热锻和冷拔成功制备的 $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ 磁致伸缩丝材在低于 $80 \times (10^3/4\pi)$ $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场下磁致伸缩能达到 66×10^{-6} , 是 Fe-Ni 磁致伸缩丝材的 3 倍^[83]。此外, 通过热锻和温拔已制备出 $(\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17})_{1-x}\text{M}_x$ 丝材^[84], 采用热轧-拔丝制备出 $\text{Mn}_{50}\text{Fe}_{50}$ 丝材^[65]。

3.4.3 非稀土巨磁致伸缩合金带材和薄膜

采用熔体快淬甩带法以 12 m/s 的速度, 可获得 2 ~ 3 mm 宽, 50 μm 厚的 $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ 合金带材, 具有巨磁致伸缩效应^[85]。发现淬火过程对带材的相结构和磁致伸缩性能起关键作用^[86]。人们采用直流磁控溅射的方法制备 FeGa 薄膜, 在 (100) Si 片上沉积了厚度为 0.2 mm 的 $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 薄膜, 研究了薄膜的微观结构、磁性和磁致伸缩^[87]。人们开展了 FeGa 合金的轧制工艺研究, 采用热锻-热轧-温轧-冷轧工艺, 获得了 FeGaNb, FeGaB 薄板材料^[88]。

4 巨磁致伸缩材料的应用研究

稀土巨磁致伸缩材料最早应用于低频大功率水声换能器的研制, 目前已装备美国海军。随后瑞典、日本、美国等开展了巨磁致伸缩材料在微位移与微振动控制等

方面的研究,并相继应用于燃料喷射、超高速导弹压缩氢流控制以及无人机控制等领域。国内浙江大学、北京航空航天大学、哈尔滨工业大学、河北工业大学、西北工业大学等较早开始了巨磁致伸缩材料驱动器的基础理论及实验研究,利用巨磁致伸缩材料研制的巨磁致伸缩材料执行器可获得精密的纳米级位移控制和毫秒级的快速响应。

4.1 声学换能领域

由于巨磁致伸缩材料输出功率大、低频特性好、工作温度范围大、低电压驱动等优点,在声纳系统中得到广泛的应用。中科院声学研究所、中船重工七一五研究所及七二六研究所等在 20 世纪 90 年代就已经在此方面展开研究和探索^[89-91]。研制了一系列基于稀土巨磁致伸缩材料的低频大功率水声换能器及换能器基阵,用于水声发射、探测等。研制的巨磁致伸缩材料水声换能器,其共振频率为 2.4 kHz,带宽为 800 Hz,发射电流灵敏度为 173 dB,与同样尺寸的压电陶瓷换能器相比,换能频率下降 4~5 倍,具有体积小、功率大、频率低、驱动电压低和探测距离远的特点。

此外,随着粘结巨磁致伸缩材料性能的进一步提升,正引起一轮巨磁致伸缩超声换能器的研究热潮,高性能的超声换能器具有巨大的应用空间。

4.2 阀门液压领域

巨磁致伸缩材料响应速度快,输出应力大的特点可应用在新型驱动阀门和液压系统研制中^[92-95]。在驱动方式上,根据不同应用需求,可采用单个或多个巨磁致伸缩材料执行器,位移输出为直接驱动或位移放大式。由于巨磁致伸缩材料输出力较大,即便是位移放大后,输出力依然能达到要求。如有研究采用 2 个末端相对布置的巨磁致伸缩材料执行器,再通过杠杆对输出位移进行放大输出,或使用单个巨磁致伸缩材料执行器推动杠杆放大位移输出,杠杆顶压与阀芯接触的滚珠,使阀芯移动开关。该类阀门采用 PWM 信号控制,驱动线圈上只存在正向磁场,因此没有倍频现象,可不设偏置磁场。目前研制的磁致伸缩电磁阀能够满足高压共轨用柴油机电喷系统的要求,但是在位移输出热补偿,开环输出的振动,变结构控制所引起的微弱抖振的影响,小型化和降低成本方面尚需进一步研究,而电磁阀脉冲喷射开关阀已用于钢轨打标机中。

4.3 微位移与微振动控制领域

国内对巨磁致伸缩材料执行器在微位移控制方面进行了诸多研究^[96-98],如将巨磁致伸缩材料应用到机床精密控制上,实现了对活塞异形销孔的精密加工。将巨磁致伸缩材料应用在 X 射线衍射仪的精密控制上,其分

辨率可达 0.5 nm,移动范围 40 μm 。将巨磁致伸缩材料和压电材料配合使用研制的超精密定位工作台的 X 轴定位精度可达 ± 15 nm, Y 轴为 ± 50 nm;利用尺蠖式蠕动原理研制出巨磁致伸缩材料线性马达,实验表现出其作为直线电机应用的可能等。

北京航空航天大学在基于巨磁致伸缩材料的主动振动控制与微位移控制方面进行了深入研究^[99-103]。突破了预压传动一体化设计、均匀分布偏置磁场设计、闭合激励磁场设计关键技术,研制了一系列不同规格的巨磁致伸缩材料作动器,并研究了其准静态、动态性能,实现了最小体积下的大位移输出与快速响应(响应时间小于 1 ms)。该类作动器应用于 6 自由度振动主动控制平台的研制,在 10~150 Hz 的范围内达到 20~30 dB 的减振效果。应用于大口径二维快速转向反射镜的研制,获得 $\pm 3' \sim \pm 10'$ 的动态偏角,谐振频率达到 222~450 Hz,闭环带宽达 53~125 Hz。

5 结 语

巨磁致伸缩材料已经成为 21 世纪战略性功能材料,世界各国仍在继续进行其实用化研究,国内在巨磁致伸缩材料和应用方面取得了重要进展。

为进一步发展巨磁致伸缩材料及其应用技术,应着重从以下 3 方面开展工作。

(1) 高力学性能窄滞后的磁致伸缩材料。目前具有最大应变的稀土巨磁致伸缩材料的基体相 RFe_2 属立方 Laves 相,具有较大的室温脆性,不但限制了该材料在拉应力条件下的应用,还增加了材料的加工难度和成本。稀土材料较大的磁晶各向异性使得精密控制必须考虑该材料的滞后问题。开发高力学性能窄滞后的磁致伸缩材料(如新型 Fe 基磁致伸缩材料等)是磁致伸缩材料的一个重要研究方向。

(2) 低成本高性能磁致伸缩材料。随着稀土资源的限制开采,稀土材料价格迅速攀升,使稀土巨磁致伸缩材料的研究和应用难于开展。提高稀土材料的回收利用率,以轻稀土元素替代重稀土元素,以及寻找低成本替代材料才能摆脱这个困境。相对而言,新型铁基巨磁致伸缩材料有明显的成本优势,已引起人们的重要关注。

(3) 巨磁致伸缩材料的应用技术。国内巨磁致伸缩材料已经在声学换能、阀门液压、微位移与微振动控制等领域应用中取得了重要突破,在超精密加工、精密定位、精密仪器、微电子技术、光纤技术、生物工程及微型机电系统等领域的应用研究还有广阔的发展空间,巨磁致伸缩材料有望成为继稀土永磁材料之后支撑现代科技产业的一类重要的特种功能材料。

参考文献 References

- [1] Legvold S, Alstad J, Rhyne J. Giant Magnetostriction in Dysprosium and Holmium Single Crystals [J]. *Physical Review Letters*, 1963, 10(12): 509–511.
- [2] Clark A E, Teter J P, Wun-Fogle M, et al. Magnetic Properties of RZn with $R = Tb_{1-x}Dy_x$ ($0 < x < 0.6$) and $R = Tb_{1-y}Gd_y$ ($0 < y < 0.4$) [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1995, 31: 4 032–4 034.
- [3] Clark A E. Magnetostrictive Rare Earth- Fe_2 Compounds [M]// *Ferromagnetic Materials*. Amsterdam: North-Holland, 1980: 531–589.
- [4] Clark A E, Belson, H S. *Magnetocrystalline Anisotropy in Cubic Rare Earth- Fe_2 Compounds* [C]. Denver, Colorado: AIP Conference, 1973, 10: 749–753.
- [5] Clark A E. *Magnetic and Magnetoelastic Properties of Highly Magnetostrictive Rare Earth-Iron Laves Phase Compounds* [C]. Williamsburg: AIP Conference 1974, 18: 1 015–1 029.
- [6] Guruswamy S, Srisukhumbowornchai N, Clark A E, et al. Strong, Ductile, and Low Field Magnetostrictive Alloys Based on Fe-Ga [J]. *Scripta Materialia*, 2000, 43: 239–244.
- [7] Clark A E, Wun-Fogle M, Restorff J B, et al. Magnetostriction and Elasticity of Body Centered Cubic $Fe_{100-x}Be_x$ Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95: 6 942–6 944.
- [8] Wang J H, Wu G H, Zhao X G, et al. Magnetic Properties and Magnetostriction of Twin Free Single Crystal $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{1-x}Al_x)_2$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79: 4 668–4 671.
- [9] Wu L, Zhan W S, Chen X C, et al. The Effect of Boron on the Magnetostrictive Properties of $Tb_{0.27}Dy_{0.37}Fe_2$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1994, 216: 85–87.
- [10] Ma T Y, Jiang C B. Mechanical and Magnetostrictive Properties of $Tb_{0.36}Dy_{0.64}(Fe_{1-x}Mn_x)_{1.9}$ Alloys [J]. *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*, 2006, 16: s26–s30.
- [11] Li Y X, Tang C C, Du J, et al. Magnetostrictive and Magnetic Properties of the Pseudobinary Compounds $Pr_xTb_{1-x}Fe_2$ and $Pr_{0.15}Tb_xDy_{0.85-x}Fe_2$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83: 7 753–7 756.
- [12] Ren W J, Zhang Z D, Zhao X G, et al. Magnetostriction and Anisotropy Compensation in $Tb_xDy_{1-x}Pr_{0.3}(Fe_{0.9}B_{0.1})_{1.93}$ Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(4): 562–564.
- [13] Wang B W, Wu C H, Deng W, et al. Microstructure and Magnetostriction for $(Tb_{0.25}Dy_{0.65}Pr_{0.1})(Fe_{1-x}Al_x)_{1.8}$ Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79: 2 587–2 589.
- [14] Tang S L, Wu C H, Jin X M, et al. Structure and Magnetostriction of $R(Fe_{1-x}Ga_x)Fe_{1.85}$ and $R(Fe_{1-x}Cr_x)Fe_{1.85}$ Alloys ($R = Tb_{0.25}Dy_{0.65}Pr_{0.1}$) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 256: 247–251.
- [15] Wu C H, Yang C P, Chuang Y C, et al. Structure and Magnetostriction of $R(Fe_{1-x}Mn_x)_{1.85}$ Alloys ($R = Tb_{0.25}Dy_{0.65}Pr_{0.1}$) [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997, 166: 249–252.
- [16] Liu J J, Ren W J, Li J, et al. High Pr-Content $(Tb_{0.2}Pr_{0.8})(Fe_{0.4}Co_{0.6})_{1.93-x}B_x$ Magnetostrictive Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(8): 082 506–082 506–3.
- [17] Ma T Y, Jiang C B, Xu X, et al. The Co-Doped $Tb_{0.36}Dy_{0.64}Fe_2$ Magnetostrictive Alloys with a Wide Operating Temperature Range [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 292: 317–324.
- [18] Jiang C B, Ma T Y, Xu H B. A Kind of Wide Operating Temperature Range Giant Magnetostrictive Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449: 156–160.
- [19] Ma T Y, Jiang C B, Xiao F, et al. Magnetomechanical Damping Capacity of $Tb_{0.36}Dy_{0.64}(Fe_{1-x}T_x)_2$ ($T = Co, Mn$) Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(2): 023 901–023 901–6.
- [20] Ma T Y, Yan M, Chen X Y, et al. Co Substitution Effect on Magnetic Properties of Magnetostrictive Compounds $Tb_{0.36}Dy_{0.64}(Fe_{1-x}Co_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.30$) [J]. *Physica B*, 2008, 403: 3 677–3 681.
- [21] Xu L H, Jiang C B, Xu H B. Magnetostriction and Electrical Resistivity of Si Doped $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95}$ Oriented Crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(19): 192 507–192 507–3.
- [22] Xu L H, Jiang C B, Zhou C G, et al. Magnetostriction and Corrosion Resistance of $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Si_x)_{1.95}$ Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 455: 203–206.
- [23] Jiang C B, Zhang H B, Wang Z B, et al. Magnetostriction and Hysteresis of $<110>$ Oriented $Tb_{0.29}Dy_{0.48}Ho_{0.23}Fe_2$ Single Crystal [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41: 155 012 (7pp).
- [24] Zhang H B, Jiang C B, Wang Z B, et al. Effect of Compressive Stress on Magnetostriction Hysteresis of $<110>$ Oriented $Tb_{0.29}Dy_{0.48}Ho_{0.23}Fe_2$ Crystal [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475: 35–37.
- [25] Liu Z B, Tai L C. A Study of the Rhombohedral Distortion of the Magnetostrictive Samarium Iron Compound with Addition of Molybdenum or Vanadium [J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(3): 2 064–2 066.
- [26] Guo H Q, Yang H Y, Gong H Y, et al. Magnetic and Magnetostrictive Properties of $Sm_{1-x}Dy_xFe_2$ Compounds and Its Mossbauer Effect Studies [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 75(11): 7 429–7 432.
- [27] Wang B W, Chen L Z, He K Y. Structure, Curie Temperature and Magnetostriction of $Sm_{1-x}Pr_xFe_2$ Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80(12): 6 903–6 905.
- [28] Guo Z J, Zhang Z D, Wang B W, et al. Giant Magnetostriction and Spin Reorientation in Quaternary $(Sm_{0.9}Pr_{0.1})(Fe_{1-x}Co_x)_2$ [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(5): 3 519–3 523.
- [29] Guo Z J, Zhang Z D, Zhao X G, et al. Effect of Mn Substitution on Structure, Magnetic Properties and Magnetostriction of $Sm_{0.9}$ -

- $\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_2$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 308: 319–322.
- [30] Yang F, Liu W, Lv X K, *et al.* Structural, Magnetic Properties and Magnetostriction Studies of $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1.55}$ Alloys [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, 322: 2 095–2 098.
- [31] Yang F, Leung C M, Or S W, *et al.* Magnetomechanical Properties of Epoxy-Bonded $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1.55}$ ($0 \leq x \leq 0.56$) Pseudo-1-3 Magnetostrictive Particulate Composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 4 954–4 957.
- [32] Guo H Q, Gong H Y, Yang H Y, *et al.* Effect of Co Substitution for Fe on Magnetic and Magnetostrictive Properties in $\text{Sm}_{0.88}\text{Dy}_{0.12}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ Compounds [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(6): 4 107–4 111.
- [33] Guo Z J, Busbridge S C, Wang B W, *et al.* Structure, Magnetic Properties and Magnetostriction of $\text{Sm}_{0.88}\text{Dy}_{0.12}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}$) [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85 (9): 6 677–6 680.
- [34] Yang S, Bao H X, Zhou C, *et al.* Large Magnetostriction from Morphotropic Phase Boundary in Ferromagnets [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(19): 197 201–197 204.
- [35] Wang Z B, Liu J H, Jiang C B, *et al.* The Stress-Induced Anisotropy in the (110) Plane of the Magnetostrictive TbDyFe [110] Oriented Crystal [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108 (6): 063 908–063 911.
- [36] Wang Z B, Liu J H, Jiang C B, *et al.* The Stress Dependence of Magnetostriction Hysteresis in TbDyFe [110] Oriented Crystal [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109: 123 923–123 927.
- [37] Wu G H, Zhao X G, Wang J H, *et al.* <111> Oriented and Twin-Free Sin-Gle Crystals of Terfenol-D Grown by Czochralski Method with Cold Crucible [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67: 2 005–2 007.
- [38] Du J, Wang J H, Tang C C, *et al.* Magnetostriction in Twin-Free Single Crystals $\text{Tb}_y\text{Dy}_{1-y}\text{Fe}_2$ with the Addition of Aluminum or Manganese [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72: 489–491.
- [39] Zhang M C, Gao X X, Zhou S Z, *et al.* Magnetostrictive Properties and Microstructure of Tb-Dy-Fe Alloy with <113> Crystal Orientation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 385: 309–311.
- [40] Zhao Y, Jiang C B, Zhang H, *et al.* Magnetostriction of <110> Oriented Crystals in the TbDyFe Alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 354: 263–268.
- [41] Jiang C B, Zhao Y, Xu L H, *et al.* Orientation, Morphology and Magnetostriction of a Heat-Treated <110> Oriented TbDyFe Alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 373: 167–170.
- [42] Ma T Y, Jiang C B, Xu X, *et al.* Magnetostriction of <110> Oriented Crystals in $\text{Tb}_{0.36}\text{Dy}_{0.64}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ ($x = 0 \sim 0.30$) Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 388: 34–40.
- [43] Ma T Y, Jiang C B, Xiao F, *et al.* Magnetostriction of $\text{Tb}_{0.36}\text{Dy}_{0.64}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ ($x = 0 \sim 0.20$) <112> – Oriented Crystals [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 414: 276–281.
- [44] Minagawa H, Kamada K, Nagai H, *et al.* Synthesis of $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$ Magnetostrictive Alloy by Unidirectional Solidification in Magnetic Field and Microgravity [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 248: 230–235.
- [45] Deng Peiran (邓沛然), Li Jianguo (李建国). R-Fe 合金在磁场中的凝固 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2006, 16: 289–295.
- [46] Jiang X Y, Xu H B, Jiang C B, *et al.* The Influence of Stress and Heat Treatment on the Magnetization of TbDyFe Films [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 311: 86–89.
- [47] Xu H B, Jiang C B, Jiang X Y, *et al.* Magnetic Anisotropy in $(\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7})_{45}\text{Fe}_{55}$ Amorphous Films [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 232: 46–52.
- [48] Zhang Wanli (张万里), Jiang Hongchuan (蒋洪川), Zhang Jinping (张金平), *et al.* 热处理温度对 TbFe_2/Fe 交换耦合磁致伸缩多层膜的影响 [J]. *Journal of Functional Materials* (功能材料), 2004, 35(3): 296–301.
- [49] Mei W, Umeda T, Zhou S Z, *et al.* Preparation and Magnetostriction of Tb-Dy-Fe Sintered Compacts [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997, 174: 100–108.
- [50] Mei W, Okane T, Umeda T. Phase Diagram and Inhomogeneity of $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{-Fe}(T)$ ($T = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Al}, \text{Ti}$) System [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 248: 132–137.
- [51] Jiang Liping (江丽萍), Zhao zengqi (赵增祺), Wu Shuangxia (吴双霞), *et al.* 粘结稀土磁致伸缩材料制备工艺研究 [J]. *Chinese Rare Earths* (稀土), 2005, 26(4): 30–32.
- [52] Wang Bowen (王博文), Li Shuying (李淑英), Yan Rongge (闫荣格), *et al.* 粘结超磁致伸缩 Tb-Dy-Fe 合金磁致伸缩性能的研究 [J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2003, 21(6): 729–732.
- [53] Wang B W, Wang Z H, Hao Y M, *et al.* The Compressive Stress Effect on the Magnetostriction and Magnetization for Sm-Dy-Fe Composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111: 07A906–07A908.
- [54] Jia Ao (贾傲), Zhang Tianli (张天丽), Meng Hao (孟皓), *et al.* 粘结巨磁致伸缩颗粒复合材料的磁致伸缩性能及涡流损耗 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2009, 45(12): 1 473–1 478.
- [55] Meng H, Zhang T L, Jiang C B, *et al.* Grain-111-Oriented Anisotropy in the Bonded Giant Magnetostrictive Material [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96: 102 501–102 501.
- [56] Wang H B, Zhang S R, Yu D B, *et al.* Surface Modification of $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_2$ Alloy by Nitrogen Ion Implantation [J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29 (9): 878–882.
- [57] Xing Q, Lograsso T A. Effect of Cooling Rate on Magnetoelasticity

- ty and Short-Range Order in Fe-Ga Alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65: 359–362.
- [58] Wu R Q. Origin of Large Magnetostriction in Fe-Ga Alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(10): 7 358–7 360.
- [59] Lograsso T A, Ross A R, Schlager D L, *et al.* Structural Transformation in Quenched Fe-Ga Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 350: 95–101.
- [60] Wuttig M, Dai L, Cullen J, *et al.* Elasticity and Magnetoelasticity of Fe-Ga Solid Solutions[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80: 1 135–1 137.
- [61] Cullen J, Zhao P, Wuttig M, *et al.* Anisotropy of Crystalline Ferromagnets with Defects[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101: 123 922(1–4).
- [62] Ruffoni M P, Pascarelli S, Grossinger R, *et al.* Direct Measurement of Intrinsic Atomic Scale Magnetostriction[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101: 147 202(1–4).
- [63] Mudivartha C, Laver M, Cullen J, *et al.* Origin of Magnetostriction in Fe-Ga[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107: 09A957(1–3).
- [64] Bhattacharyya S, Jinschek J R, Khachaturyan A, *et al.* Nanodispersed DO_3 -Phase Nanostructures Observed in Magnetostrictive Fe-19% Ga Galfenol Alloys[J]. *Physical Review B*, 2008, 77: 104107(1–6).
- [65] Khachaturyan A G, Viehland D. Structurally Heterogeneous Model of Extrinsic Magnetostriction for Fe-Ga and Similar Magnetic Alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38A: 2 308–2 328.
- [66] Xing Q, Du Y, McQueeney R J, *et al.* Structural Investigations of Fe-Ga Alloys: Phase Relations and Magnetostrictive Behavior[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56: 4 536–4 546.
- [67] Cao H, Gehring P M, Devreugd C P, *et al.* Role of Nanoscale Precipitates on the Enhanced Magnetostriction of Heat Treated Galfenol ($\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$) Alloys[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 127 201(1–4).
- [68] Boisse J, Zapolsky H, Khachaturyan A G. Atomic Scale Modeling of Nanostructure Formation in Fe-Ga Alloys with Giant Magnetostriction: Cascade Ordering and Decomposition[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59: 2 656–2 668.
- [69] Wang H, Zhang Y N, Yang T, *et al.* Ab Initio Studies of the Effect of Nanoclusters on Magnetostriction of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ Alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97, 262 505–262 505.
- [70] Gong Yan(龚彦), Jiang Chengbao(蒋成保), Xu Huibin(徐惠彬). 硼添加对 Fe-Ga 合金相结构和磁致伸缩的影响[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 2006, 42(8): 830–834.
- [71] Li Jiheng(李纪恒), Gao Xuexu(高学绪), Zhu Jie(朱洁), *et al.* 硼和铬对多晶 $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ 合金磁致伸缩和室温力学性能的影响[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报), 2009, 31(10): 1 281–1 285.
- [72] Gao Fang(高芳), Jiang Chengbao(蒋成保), Liu Jinghua(刘敬华), *et al.* 第三组元添加对 Fe-Ga 合金相组成和磁致伸缩性能的影响[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 2007, 43(7): 683–687.
- [73] Gao F, Jiang C B, Liu J H, *et al.* Volume Magnetostriction of $\text{Fe}_{81}(\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x)_{19}$ Alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(12): 123 916–123 916–4.
- [74] Xu S F, Zhang H P, Wang W Q, *et al.* Magnetostriction and Electrical Resistivity of Mn Doped $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ Alloys[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41: 015 002(4pp).
- [75] Xu S F, Zhang H P, Wang W Q, *et al.* Improved Magnetostriction in $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ Alloy by Tensile-Stress Annealing Treatment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 469: 203–206.
- [76] Liu J H, Wang Z B, Jiang C B, *et al.* Magnetostriction under High Prestress in $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ Crystal[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108: 033 913–033 918.
- [77] Peng W Y, Wang X Y, Zhang J J, *et al.* Magnetic-Field-Induced Strain in an Antiferromagnetic γMnNi Alloy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(33): 033 908–033 910.
- [78] Zhang J J, Peng W Y, Chen S P, *et al.* Magnetic Shape Memory Effect in an Antiferromagnetic $\gamma\text{MnFe}(\text{Cu})$ Alloy[J]. *Applied Physics Letters*. 2005, 86(2): 022 506–022 506–3.
- [79] Peng W Y, Zhang J J. Magnetostriction Studies in an Antiferromagnetic Polycrystalline $\text{Mn}_{42}\text{Fe}_{58}$ Alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(26): 262 501–262 501–3.
- [80] He A N, Ma T Y, Zhang J J, *et al.* Antiferromagnetic $\text{Mn}_{50}\text{Fe}_{50}$ Wire with Large Magnetostriction[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, 321: 3 778–3 781.
- [81] Ma W Z, Zheng H X, Xia M X, *et al.* Undercooling and Solidification Behavior of Magnetostrictive Fe-20at. % Ga Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 379: 188–192.
- [82] Chen Libiao(陈立彪), Zhu Xiaoxi(朱小溪), Li Chuan(李川), *et al.* $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ 合金 $\langle 001 \rangle$ 取向单晶生长及磁致伸缩性能[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 2011, 47: 169–172.
- [83] Liu J H, Fang Yi, Jiang C B. Structure and Magnetostriction of the $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ Wire[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481: 57–59.
- [84] Li J H, Gao X X, Xia T, *et al.* Textured Fe-Ga Magnetostrictive Wires with Large Wiedemann Twist[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(1): 28–31.
- [85] Liu G D, Liu L B, Liu Z H, *et al.* Giant Magnetostriction on $\text{Fe}_{85}\text{Ga}_{15}$ Stacked Ribbon Samples[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(12): 2 124–2 126.
- [86] Sun L, Zhang M C, Gao X X, *et al.* Effect of Quenching on Magnetostriction and Microstructure of Melt-Spun $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 463: 6–9.
- [87] Wang B W, Li S Y, Zhou Y, *et al.* Structure, Magnetic Properties and Magnetostriction of $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ Thin Films[J]. *Journal of*

- Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320: 769–773.
- [88] Li J H, Gao X X, Zhu J, *et al.* Ductility, Texture and Large Magnetostriction of Fe-Ga-Based Sheets[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63: 246–249.
- [89] Mo Xiping(莫喜平), Terfenol-D 鱼唇式弯张换能器[J]. *Acta Acustica*(声学学报), 2001, 26(1): 25–28.
- [90] Zhou Lisheng(周利生), Cao Rong(曹荣), Qin weiyu(秦维玉), *et al.* 稀土纵向式换能器[J]. *Acoustics and Electronics Engineering*(声学与电子工程), 1995(3): 18–21.
- [91] Zhu Houqing, Zhang Hongping, Liu Jianguo, *Design of Terfenol-D Underwater Acoustic Transducers*[R]. Yichang: Conference on Underwater Sound, 1993.
- [92] Shi Yanping(石延平), Zhang Yongzhong(张永忠), Liu Chengwen(刘成文). 超磁致高速开关阀的研究与设计[J]. *China Mechanical Engineering*(中国机械工程), 2003, 14(21): 1 824–1 826.
- [93] Xiao Jundong(肖俊东), Wang Zhanlin(王占林). 新型超磁致伸缩电液高速开关阀及其驱动控制技术[J]. *Machine Tool & Hydraulics*(机床与液压), 2006(1): 80–83.
- [94] Meng Aihua(孟爱华), Zhou Jianjun(周建军), Pan Yuliang(潘玉良), *et al.* GMA 在脉冲喷射开关阀中的应用[J]. *Journal of Engineering Design*(工程设计学报), 2008, 15(2): 109–113.
- [95] Wu Yijie(邬义杰), Xiang Zhanqin(项占琴), 新功能材料在活塞异形销孔制造中的应用[J]. *Manufacturing Technology and Machine Tool*(制造技术与机床), 1997(8): 36–38.
- [96] Jia Yuhui(贾宇辉), Tan Jiubin(谭久彬). 超磁致伸缩微驱动器在纳米测量中应用的研究[J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*(压电与声光), 2000, 22(2): 127–130.
- [97] Li Cuihong(李翠红), Meng Jiugang(孟永钢), Tian Huang(田煌), *et al.* 基于超磁致伸缩和压电陶瓷的 XY 超精密定位工作台[J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*(纳米技术与精密工程), 2005, 3(4): 257–261.
- [98] Yang B T, Meng G, Feng Z Q, *et al.* Giant Magnetostrictive Clamping Mechanism for Heavy-Load and Precise Positioning Linear Inchworm motors[J]. *Mechatronics*, 2011, 21: 92–99.
- [99] Mao J Q, Li C, Xu H B, *et al.* On Control of Six Freedom Magnetostrictive Smart Structure[C]//*Prism 5: the Fifth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*. Beijing: Trans Tech Publications Ltd, 2005: PTS 1–5, 475–479; 2 111–2 114.
- [100] Zhang T L, Jiang C B, Zhang H, *et al.* Giant Magnetostrictive Actuators for Active Vibration Control[J]. *Smart Materials and Structures*, 2004, 13: 473–477.
- [101] Zhang T L, Jiang C B, Liu X L, *et al.* Dynamic Magnetostrain Properties of Giant Magnetostrictive Alloy Actuators for Damping[J]. *Smart Materials and Structures*, 2005, 14: N38–N41.
- [102] Li Lin, Yang Yong. Research on Natural Characteristics of Magnetostrictive Actuators[C]//*Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering*. Bellingham: SPIE, 2009, 7289: 728 928.
- [103] Zhang T L, Jiang C B, Xu H B, *et al.* Permanent-Magnet Longitudinal Fields for Magnetostrictive Devices[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(3): 034 511–034 513.

冷沸材料及其特性

我们周围的物质材料一般都是热沸材料, 随着温度的上升而依次呈现固、液、气、等离子体四态。在宇宙中还存在着一种性质截然相反的冷沸材料, 随着温度的下降而依次呈现固态、液态和气态。在月球的骨架材料中, 就大量存在着这种由四极夸克构成的冷沸材料。

聚集态的冷沸材料在常温及高温为固态, 在零下 121 °C 变为液态, 在绝对温度 3 K(约零下 270 °C 变为气态(也称游离态)。冷沸材料的特殊性能在月球的特殊构造的形成过程中发挥了关键作用。月球的构成极不均匀, 一侧是密度为 3.2~3.4 g/cm³ 的月岩, 另一侧 4~6 km 深的月球内部则含有大量由四极夸克构成的天然冷沸材料, 密度约为 0.05 g/cm³; 在月球表面 40~60 km 以下的月核部分所含的冷沸材料的纯度更高。

聚集态的冷沸材料在常温和高温时则热而弥坚, 愈热强度愈高, 冷沸金属材料最高耐受温度可达 10 200 °C, 在常温及高温时均可保持电超导和磁超导特性; 冷沸非金属材料可耐 7 400 °C 的高温, 是优秀的耐磨和阻磁材料。2006 年初英国剑桥大学的学者在对太阳周围的暗物质晕进行观察时发现, 暗晕的温度可以高达一万多摄氏度, 但更高的温度区域就不再存在暗物质晕了, 该项观察结果印证了冷沸金属材料的高温极限。自然界中极少存在凝聚态的天然冷沸材料, 只有像月球这样的冷星球骨架材料中存在着四极凝聚态夸克(通常质子中的夸克都是三极的)可供采掘。

我们之所以把冷沸材料称为超级材料, 是因为它具有一系列人类目前使用的热沸材料所未有的性能, 可以用于研制一系列前未有的航空航天发动机和飞行器、超级机械和电子设备, 引发新一轮的工业科技革命。

(来源: 中国航空报)