

合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  的结构和磁致伸缩任 芝<sup>1</sup>, 李松涛<sup>1</sup>, 刘何燕<sup>2</sup>, 卢遵铭<sup>2</sup>, 安 莉<sup>3</sup>, 张慧鹏<sup>1</sup>, 李养贤<sup>2</sup>

(1. 华北电力大学 数理学院, 河北保定 071003;

2. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130;

3. 河北工业大学 理学院, 天津 300130)

**摘要:** 用电弧炉熔炼法制备了  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  ( $x=0.0\sim 0.1$ ) 合金。分别采用 X 射线衍射 (XRD)、振动样品磁强计 (VSM) 和应变仪分析了合金的结构、居里温度和磁致伸缩。研究发现, 所有样品均呈现单一  $\text{MgCu}_2$  型 Laves 相结构; 随 C 含量的增加, 晶格常数增大、居里温度增高; C 元素的引入, 对合金的磁致伸缩和磁晶各向异性性能产生了一定的影响。

**关键词:**  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  合金; 晶格常数; 居里温度; 磁致伸缩

中图分类号: TM274

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2010)05-0024-03

Structure and Magnetostriction of  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  AlloysREN Zhi<sup>1</sup>, LI Song-tao<sup>1</sup>, LIU He-yan<sup>2</sup>, LU Zun-ming<sup>2</sup>, AN Li<sup>3</sup>, ZHANG Hui-peng<sup>1</sup>, LI Yang-xian<sup>2</sup>

1. School of Mathematics &amp; Physics, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;

2. School of Materials &amp; Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

3. School of Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

**Abstract:**  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  alloys ( $x=0.0\sim 0.1$ ) were fabricated by arc-melting method. The structure, Curie temperature and magnetostriction of compounds were investigated by means of X-ray diffraction, vibrating sample magnetometer and standard strain technique. All the samples show entirely  $\text{MgCu}_2$ -type Laves phase structure. The lattice parameter and the Curie temperature increase with increasing C content. The magnetostriction at room temperature and the crystal anisotropy energy are affected modestly by the addition of Carbon.

**Key words:**  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  alloys; lattice Parameter; Curie temperature; magnetostriction

## 1 引言

室温下, 超磁致伸缩材料 Terfenol-D ( $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$ ) 具有磁致伸缩大和磁晶各向异性能低等优点, 无论在响应速率、能量转换效率还是可靠性方面都优于传统的压电陶瓷材料<sup>[1]</sup>。因此 Terfenol-D 广泛应用于致动器、传感器、微位移器、超声波等领域。但是, Terfenol-D 的原材料 Tb、Dy 价格昂贵, 在一定程度上限制了其推广应用。

根据单离子模型, 0K 下轻稀土 Ce 离子和 Pr

离子对  $\text{CeFe}_2$  和  $\text{PrFe}_2$  的磁致伸缩的贡献高达  $6000\times 10^{-6}$  和  $5600\times 10^{-6}$ , 而且 Ce 和 Pr 的价格低廉, 因此含有 Ce、Pr 的超磁致伸缩材料引起了研究人员的重视<sup>[2,3]</sup>。研究发现  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}$  合金具有优良的磁致伸缩特性<sup>[4]</sup>。

有文献<sup>[5-7]</sup>报道, 非金属小原子 B 可以作为替代或填隙原子引入金属间化合物中, 对磁致伸缩有一定的影响。本实验中, 将 C 元素引入  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}$  合金中, 对合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  的结构、磁学性能进行研究。

## 2 实验

在高纯氩气保护下, 用电弧炉熔炼得到  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  ( $x=0.000, 0.025, 0.050,$

收稿日期: 2010-03-29 修回日期: 2010-05-03

基金项目: 华北电力大学科研基金资助项目(200912005);

中央高校基本科研业务专项资金资助项目(09ML56)

作者通信: E-mail: renzhi2002@126.com

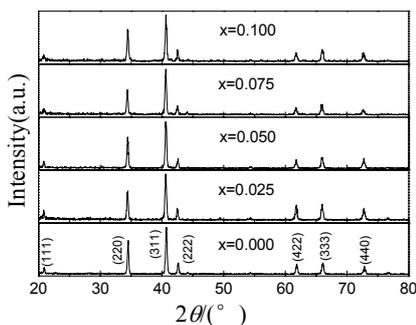


图1 合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  的 XRD 谱

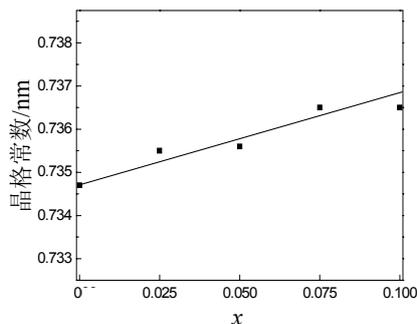


图2 合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  的晶格常数

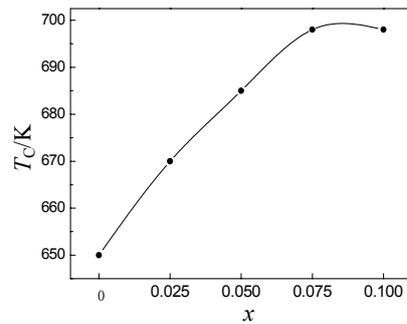


图3 合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  的居里温度

0.075, 0.100) 合金。考虑到稀土在熔炼过程中的挥发, 因此采用富稀土化学配比进行补偿。原材料稀土纯度为 99.9%; Fe 和 C 为 99.99%。为保证锭料的均匀性, 每个样品熔炼四次, 然后在高纯氩气保护下, 750°C 退火 120h。

采用 Philips X'Pert MPD 型粉末衍射仪 (Cu 靶  $K_{\alpha}$  辐射) 分析样品的相结构。采用最小二乘法拟合衍射峰得到晶格常数, 误差范围  $\pm 0.0002\text{nm}$ 。采用 Lakeshore Model7407 振动样品磁强计 (VSM) 测量  $M-T$  曲线, 外推曲线最陡峭部分到磁化强度为零, 得到居里温度。采用标准应变仪测量得到室温磁致伸缩值系数  $\lambda_{//}$  和  $\lambda_{\perp}$  (分别代表平行和垂直磁场方向的磁致伸缩系数), 外加磁场最大可达 900kA/m。

### 3 结果与讨论

图 1 是  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  合金的 XRD 谱。一般而言, 非金属小原子 B、C 对高 Pr 含量的 Laves 成相有积极的作用, 如在  $\text{Tb}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}(\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6})_{1.93-x}\text{C}_x$ ,  $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8-x}\text{Pr}_x(\text{Fe}_{0.9}\text{B}_{0.1})_{1.93}$  系列合金中, 能够明显抑制  $\text{RFe}_3$  相的产生<sup>[7,8]</sup>。本文中 Pr 含量并不高, 因此 C 的引入对成相没有影响, 所有样品均呈现单一 Laves 相。

图 2 是合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  的晶格常数和 C 含量的关系曲线。以往的研究表明, 非金属小原子 B 可以进入晶格的间隙位置<sup>[8]</sup>, 引起晶格膨胀, 晶格常数增大。本研究中, 随着 C 含量的增加, 合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  的晶格常数自 0.7347nm 增大至 0.7365nm, 表明 C 原子进入晶格的间隙位置, 使得晶格发生膨胀, 晶格常数增大。

图 3 是合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  的居里温度和 C 含量的关系曲线。根据分子场理论,  $\text{RFe}_2$  化合物中存在三种交换作用: 即 R (稀土原子) 和

R 之间的交换作用  $J_{\text{R-R}}$ 、R 和 Fe 之间的交换作用  $J_{\text{R-Fe}}$ 、Fe 和 Fe 之间的交换作用  $J_{\text{Fe-Fe}}$ 。其中  $J_{\text{Fe-Fe}}$  最强, 是决定居里温度的主要因素, 而  $J_{\text{R-Fe}}$  和  $J_{\text{R-R}}$  相对较弱, 对居里温度的贡献较小。一般而言, 这些相互作用会因原子间距的增大而减小, 造成居里温度降低, 这在含 B 的  $\text{MgCu}_2$  型 Laves 相合金中很常见<sup>[9]</sup>。而本研究却不同, C 含量在 0.075 范围内时, 合金的居里温度自 650K 上升至 698K。这种现象在其他合金系列中很常见, 如  $\text{R}_3\text{Fe}_{29-x}\text{T}_x$  系列合金中, 填隙态的 N、C 和 H 等原子改变了原有的交互作用而导致了合金居里温度的上升<sup>[10]</sup>。本实验中, 我们还观察到当 C 含量自 0.075 增大到 0.100 时, 居里温度保持在 698K。这与图 2 相吻合, 合金在  $x=0.075$  和 0.100 处的晶格常数相等, 因此原子间的相互作用对合金居里温度的贡献也相同。

图 4、图 5 分别是合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  的室温磁致伸缩曲线和磁致伸缩与 C 含量的关系曲线。由图可知, C 元素的引入对合金的磁致伸缩产生了一定的影响, 但影响不大。对比前人的研究, B 元素引入到  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}$  合金中, 改变了合金体系的晶格常数, 但对磁致伸缩的影响不大<sup>[11]</sup>, 本实验结果与之类似。本实验中, 当 C 含量为 0.050 时, 最大磁场 900kA/m 处的磁致伸缩最大。而前人的研究发现, B、C 元素引入  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  合金中, 磁致伸缩的变化较大<sup>[6,7]</sup>。

同时, 研究发现 C 元素的引入导致  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  合金的磁晶各向异性性能也有一定程度的增大<sup>[7]</sup>。本实验中也观察到类似的现象, 当 C 含量大于 0.050 时, 合金的磁晶各向异性性能有所增大。

### 4 结论

本文研究了 C 元素对合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}$  的结构和磁致伸缩的影响。所

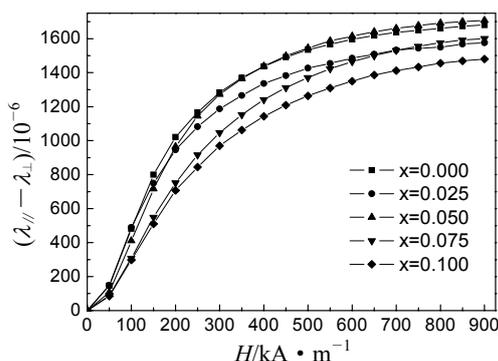


图4 合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  的室温磁致伸缩曲线

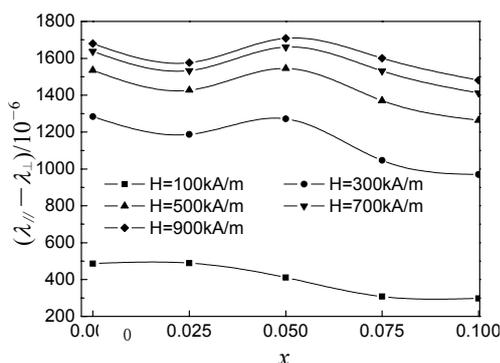


图5 合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  的磁致伸缩

有  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}\text{C}_x$  合金表现出单一的  $\text{MgCu}_2$  型 Laves 相结构。随着 C 含量的增加, 晶格常数自  $0.7347\text{nm}$  增大至  $0.7365\text{nm}$ , 表明多数 C 原子进入到晶格的间隙位置; 合金的居里温度自  $650\text{K}$  升至  $698\text{K}$ 。C 原子的引入, 使得最大磁场  $900\text{kA/m}$  处的磁致伸缩在  $x=0.050$  时表现为最大。C 元素的引入对合金  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.30}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}$  的磁学性能产生了一定影响。

#### 参考文献:

[1] 余声明. 智能磁性材料及其应用[J]. 磁性材料及器件, 2004, 35 (5): 1-4.  
 [2] Tang C C, Du J, Li Y X, et al. Magnetostriction in  $(\text{Ce}_x\text{Tb}_{1-x})_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_2$  compounds [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73 (5): 692-695.  
 [3] Guo Z J, Zhang Z D, Zhao X G, et al. Effect of Mn substitution on structure, magnetic properties and magnetostriction of  $\text{Sm}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_2$  [J]. J Alloys and Compds, 2000, 308: 319-322.  
 [4] Li Y X, Tang C C, Du J, et al. Magnetostrictive and magnetic properties of the pseudobinary compounds  $\text{Pr}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Fe}_2$  and  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_x\text{Dy}_{0.85-x}\text{Fe}_2$  [J]. J Appl Phys, 1998, 83(12): 7753-7756.

[5] Wu L, Zhan W S, Chen X C, et al. The effect of boron on  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  compound [J]. J Magn Magn Mater, 1995, 139: 335-338.  
 [6] Chen F M, Fang J S, Chin T S. The effect of carbon on magnetostrictive properties of the  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$  alloy [J]. IEEE Trans Magn, 1995, 32: 4776-4778.  
 [7] Gu Z F, Jiang M H, Zhao J C, et al. Structure and magnetostriction of  $\text{Tb}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}(\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6})_{1.93-x}\text{C}_x$  intermetallic compounds [J]. J Magn Magn Mater, 2009, 321: 3426- 3429.  
 [8] Ren W J, Zhang Z D, Song X P, et al. Composition anisotropy compensation and spontaneous magnetostriction in  $\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.8-x}\text{Pr}_x(\text{Fe}_{0.9}\text{B}_{0.1})_{1.93}$  [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(16): 2664-2666.  
 [9] Ren W J, Zhang Z D, Markosyan A S, et al. The beneficial effect of the boron substitution on the magnetostrictive compound  $\text{Tb}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_2$  [J]. J Phys D: Appl Phys, 2001, 34: 3024-3027.  
 [10] Han X F, Lin L Y, Miyazaki T, et al. Crystallographic and magnetic properties of  $\text{R}_3\text{Fe}_{29-x}\text{T}_x$  and their Nitrides, carbides and hydrides [J]. J Magn Soc Jap, 1999, 23: 323-325.  
 [11] Liu H Y, Li Y X, Xu X W, et al. The effect of boron on the structure and magnetic properties of  $\text{Pr}_{0.15}\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.55}\text{Fe}_{1.85}$  alloy [J]. J Magn Magn Mater, 2006, 296: 114-117.

作者简介: 任芝(1978 -), 女, 河北石家庄人, 讲师, 博士, 研究方向为信息功能材料。

(上接 18 页)

泡沫夹层结构吸波材料具有更好吸波性能, 在整个 Ku 频段均获得  $-8\text{dB}$  的反射衰减, 在  $2\sim 18\text{GHz}$  频段的有效累积带宽达到  $8.64\text{GHz}$ 。

#### 参考文献:

[1] 丁文皓, 于名讯, 朱洪立, 等. [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(11): 20-22  
 [2] 邢丽英, 刘俊能, 任淑芳. [J]. 材料工程, 1998, (1): 19-21  
 [3] 沈国柱, 徐政, 蔡瑞琦. [J]. 同济大学学报(自然科学版), 2006, 34(7): 933-936  
 [4] 沈国柱, 徐政, 李轶. [J]. 玻璃钢/复合材料, 2005, (6): 15-17.  
 [5] 张义桃, 徐俊, 朱刚, 等. [J]. 功能材料, 2007, (增刊)

3005-3007

[6] 陈良, 邓龙江, 谢建良, 等. 一种宽带多层泡沫吸波材料及其制备方法[P]. 中国专利: CN1929731A, 2007-03-14.  
 [7] 黄小忠, 冯春祥, 李晓东, 等. [J]. 新型碳材料, 1999, 14 (4): 425-428.  
 [8] 黄小忠, 李效东, 冯春祥, 等. [J]. 功能材料, 2000, 31(4): 446-447.  
 [9] 黄小忠, 邢欣, 冯春祥. [J]. 传感器与微系统, 2007, 26(6): 18-19.  
 [10] 唐毅, 宋爱民. [J]. 微电子学, 2009, 39(2): 289-292.

作者简介: 黄小忠(1968 -), 男, 湖南邵阳人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事结构功能纤维及结构功能吸波材料研究。