

容量可进入 100M 字节的时代。

### 4.3 磁头及磁头材料

磁头是磁记录装置中实现电磁能量转换的关键部件。磁头的主要工作原理大都采用电磁感应式，具有带缝隙的环形铁芯上绕线圈的基本形式，铁芯材料必须是具有高磁导率的软磁材料。

综合磁记录的记录和重放过程，对电磁感应式磁头的基本要求可概述如下：

- ① 磁头材料应具有尽可能高的饱和磁感应强度  $B_s$ 、高的导磁率、尽量低的矫顽力  $H_c$  和剩磁  $B_r$ ，特别是在高频范围内；
- ② 磁头应具有较高的工作效率，自身的能量消耗（包括磁滞损耗、涡流损耗和剩余损耗）要小，例如，高电阻率的磁头材料可以降低涡流损耗；
- ③ 磁头应具有较高的表面硬度、良好的耐磨性，以保证其使用寿命；
- ④ 磁头工作性能应当稳定，不因温度、应力、腐蚀和外界干扰而发生性能的明显变化；
- ⑤ 磁头应具有良好的加工特性，适合于大批量、机械化生产，制造成本低。

目前用于制造磁头的磁性材料很多，可分为金属或合金磁头，铁氧体磁头、非晶态合金磁头、磁阻磁头等。

#### 4.3.1 纵向记录磁头

纵向记录或水平记录用磁头（如录音机磁头、录像机磁鼓上装的磁头、软盘驱动器的磁头、硬盘驱动器磁头、计算机磁带机磁头等）均采用环型磁头，其典型结构如图 4-6 所示。

在不考虑漏磁的情况下，其缝隙处的磁场  $H_g$  可写为

$$H_g = \frac{B_g}{\mu_0} = \frac{\phi}{\mu_0 S_g} = \frac{Ni}{\mu_0 S_g R_m} \quad (4-3)$$

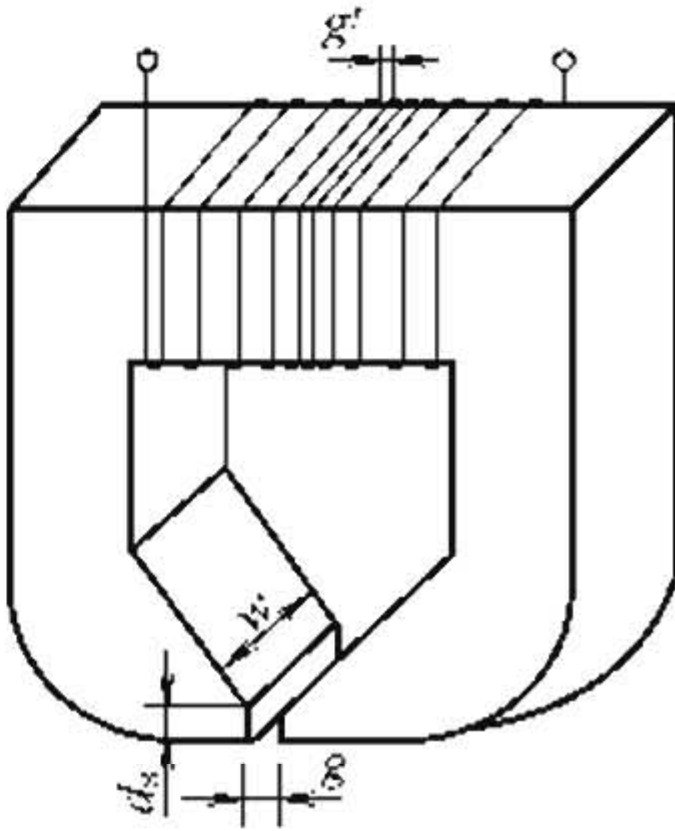


图 4-6 一种实用的  
环形磁头



式中  $N$ ——线圈匝数；  
 $i$ ——流过线圈的电流；  
 $\mu_0$ ——空气磁导率；  
 $S_g$ ——缝隙处铁芯的截面积；  
 $B_g$ ——缝隙处的磁感应强度；  
 $\phi$ ——磁头的磁通量；  
 $R_m$ ——磁头的总磁阻。

经进一步计算磁头铁芯缝隙磁场应为

$$H_g = \frac{Ni}{\frac{g + l_e}{\mu_r}} \tag{4-4}$$

式中  $g$ ——磁头缝隙长度；  
 $l_e$ ——铁芯部分的平均磁路长度；  
 $\mu_r$ ——铁芯材料的相对磁导率。

由式(4-3)和式(4-4)可知，为了增加缝隙磁场  $H_g$ ，一方面应尽量减少缝隙  $g$  和选择磁导率高的磁头材料，另一方面减小磁阻；应使磁动势尽可能地落在磁头缝隙处。

低频记录领域大多采用金属或合金材料，使用最多的主要有坡莫合金、铁硅铝合金。这种材料的主要性能指标如表 4-5 所示。

与金属合金磁头材料相比，铁氧体磁头材料虽然低频磁导率低一两个数量级，矫顽力  $H_c$  高 10 倍，饱和磁化强度也只有一般合金的三分之一左右，但电阻率高一百倍以上，高频损耗小，高频磁导率很高，化学性能稳定，耐腐蚀、耐磨性也很高。特别适用于作录像磁头，也适用于制作软磁盘、硬磁盘磁头及高密度记录磁带机的多路磁头。

实用的铁氧体磁头材料是固熔了锌铁氧体的复合铁氧体软磁材料。如锰锌铁氧体、镍锌铁氧体材料。制造工艺主要是热压法和热等静压法。

### 4.3.2 垂直记录磁头

为了实现垂直磁化模式的记录和重放，就需要一个有效建立垂直磁化场的磁头。该磁头的磁极应和记录介质表面保持严格的垂



表 4-5 三种软磁合金材料性能的比较

材料名称 及成分(质量分数)	特性 $\mu_a$ / $\times 10^4$	$\mu_{\max}$ / $\times 10^4$	$\mu_e$		$Q$ (4MHz)
			1kHz ( $\delta=0.2\text{mm}$ )	1kHz ( $\delta=0.2\text{mm}$ )	
坡莫合金 ( $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{17}\text{Mo}_4$ )	2.0	10	5000	40	0.5
铁硅铝合金 ( $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{9.5}\text{Al}_{5.5}$ )	3.5	12	6000	60	0.5
超铁硅铝合金 ( $\text{Fe}_{86.2}\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Ni}_{3.2}$ )	1.0	3	5500	80	1.2

材料名称 及成分(质量分数)	特性 $B_s$ /T	$H_c$ /(A/m)	$\rho$ / $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$T_c$ / $^{\circ}\text{C}$	磨损量 / $\mu\text{m}$	冷轧后的 可加工度
坡莫合金 ( $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{17}\text{Mo}_4$ )	0.87	3.98	55	460	20	可冲压
铁硅铝合金 ( $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{9.5}\text{Al}_{5.5}$ )	1.0	1.59	80	500	10	不可冲压
超铁硅铝合金 ( $\text{Fe}_{86.2}\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Ni}_{3.2}$ )	1.6	1.59	100	670	6	可冲压

直，获得的垂直磁化场强度应足够强，分布十分窄而尖。1976 年，日本东京大学岩崎俊一教授首次提出了新型的辅助型垂直磁头结构 [图 4-5(a)]。在磁介质的两侧，一面放置着由非磁体支撑着的很薄的主磁极，它由厚度小于  $1\mu\text{m}$  的长方形软磁薄膜构成，其作用相当于环形磁头的工作缝隙；另一面（即记录介质有基底的一面）放置着端部绕有线圈的辅助极，辅助磁极的厚度不受限制，它与主磁极的间距小于  $100\mu\text{m}$ 。当记录介质运动时，其磁性层表面同主磁极相接触（或尽可能地接近）。记录时，通过辅助磁极线圈磁通产生垂直记录磁化场；重放时，主磁极把磁介质表面产生的漏磁通拾取出来，并耦合到辅助磁极线圈中，感应出重放电压。因此，就记录和重放作用而言，该磁头在磁头结构上，主磁极厚度的作用与环形磁头缝隙长度的作用相对应。可以认为这种辅助磁极励磁型磁头具有把环形磁头的非磁性体更换为磁性体的相互补充结构形式。辅助磁极励磁型垂直磁头在实用上有以下两个优点：①两个磁极的对中性十分好，即使它们的制造精度不很高，也能把分布十分窄的垂直磁化场施加到磁介质上；②主磁极的磨损不会导致磁化场分布的



展宽。虽然这种磁头是一种开路结构，但主磁极对磁通的聚集吸收作用很强，在磁极尖端附近的强烈磁化，是导致记录磁化场分布十分窄的根本原因。显然，主磁极的磁导率越高，磁化场的分布就越尖锐，强度也越高，容易实现高密度记录。

### 4.3.3 磁阻磁头

磁记录（写入）再生（读出）是以磁性材料为主所构成的磁头来完成的。记录磁头是把电信号转变为磁场，这种磁头由线圈、软磁合金和铁氧体铁芯所构成。磁介质是硬磁材料，为使磁化反转记录头必须产生一强磁场，它们之间相对移动在介质上就形成连续的磁化图形。再生磁头则是介质磁场转变成电信号，从而读出所记录的信号。

磁阻磁头（MR）或巨磁阻磁头（GMR）是作为再生或读出磁头使用的，再生头材料有① MR 磁头，电阻变化率最大 3%，记录密度 4GB/in<sup>2</sup>，超过这个记录密度就要用 GMR 即巨磁电阻磁头。巨磁阻效应是指流过由两个强磁层中间夹数纳米的导电层的电流依赖于两强磁层磁化方向。多层膜一般由自由层/导电层/钉扎层/反强磁性层构成。其中自由层可为 Ni-Fe、Ni-Fe/Co、Co-Fe 等强磁体材料。在其两端安置有 Co-Cr-Pt 等永磁体薄膜。导电层为数纳米的铜薄膜。钉扎层为数纳米的软磁 Co 合金。磁化固定层用 5~40nm 的 Ni-O、Ni-Mn、Mn-In、Fe-Cr-Pt、Cr-Mn-Pt、Fe-Mn 等反强磁体，并加 Ru/Co 层的积层自由结构。就电阻变化率而言，GMR 为 7%；此外还有双型自旋阀为 14%，镜型自旋阀为 20%，CPP 型自旋阀为 40%。②隧道磁阻（TMR）磁头其结构不同于 GMR 磁头，TMR 是把 GMR 的导电夹层换成氧化铝膜，即两强磁层中间为绝缘层。如 81Ni-19Fe(19.8%)，Co(26%) Fe(48%)，50Co-50Fe(52%)，括号中为理论电阻变化率。它的读出输出信号大，且记录密度可达 100GB/in<sup>2</sup> 以上。

## 4.4 磁记录介质材料

### 4.4.1 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁粉

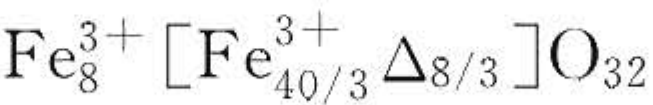
$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型磁粉主要指  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及以  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为基体的各种



掺杂、包覆磁粉。这种磁粉是目前应用最广、量最大、价格最低的磁粉。它具有良好的电磁性能和化学稳定性，尤其是针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。它的发明和使用是磁记录介质发展历史中一个重要里程碑，包括后来出现的钴改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和金属磁粉，也是在  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  型磁粉的基础上发展起来的。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的基本特性如下：

比饱和磁化强度	$\sigma_s = 74 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg} \quad (20^\circ\text{C})$
	$\sigma_s = 82.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg} \quad (4.2\text{K})$
居里温度	$T_c = 590^\circ\text{C}$
磁晶各向异性常数	$K_1 = -4.64 \times 10^6 \text{ J/m}^3$
磁滞伸缩系数	$\lambda_s = -5 \times 10^{-6}$
电导率	$\rho = 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$
密度	$5.07 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{块状样品})$
	$4.60 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{粉末样品})$

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的亚稳态，温度超过  $400^\circ\text{C}$ ， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  会迅速转变为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。它是具有阳离子缺位的尖晶石结构，具体讲是将  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  看作具有阳离子空位“ $\Delta$ ”的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  结构，其分子式可写为  $\text{Fe}_{8/3}\Delta_{1/3}\text{O}_4$ ，空位“ $\Delta$ ”择优取向 B 晶位，于是又可写为



$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  属于立方晶系尖晶石结构。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的磁晶各向异性常数仅为  $10^{-2} \text{ J/m}^3$ ，易磁化轴为  $[111]$  晶轴，矩形比理论值为 0.87，矫顽力实验值约为  $6 \sim 12 \text{ kA/m}$ 。为了满足磁记录介质高矫顽力的要求，必须利用磁粉的形状各向异性，生产中常以针状的  $\alpha$ 、 $\gamma$  或  $\beta\text{-FeOOH}$  经脱水、还原以及氧化，制成针状的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。由于形状各向异性的作用，针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的易磁化轴基本上在长轴方向，它的矫顽力  $H_c$ ，来源于形状各向异性与磁晶各向异性两者的线性叠加。根据针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的粒度以及对  $M_s$ 、 $H_c$  的温度依赖性的测量，可以确定  $63\% \sim 70\%$  的  $H_c$  来源于形状各向异性的贡献，磁晶各向异性的贡献仅占  $23\% \sim 30\%$ ，因此控制颗粒尺寸轴比与粒度分布在生产中是十分必要的，这也正是多少年来人们研究磁记录材料的重要内容。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的针状轴比与其矫顽力的关系如图 4-7 所示。



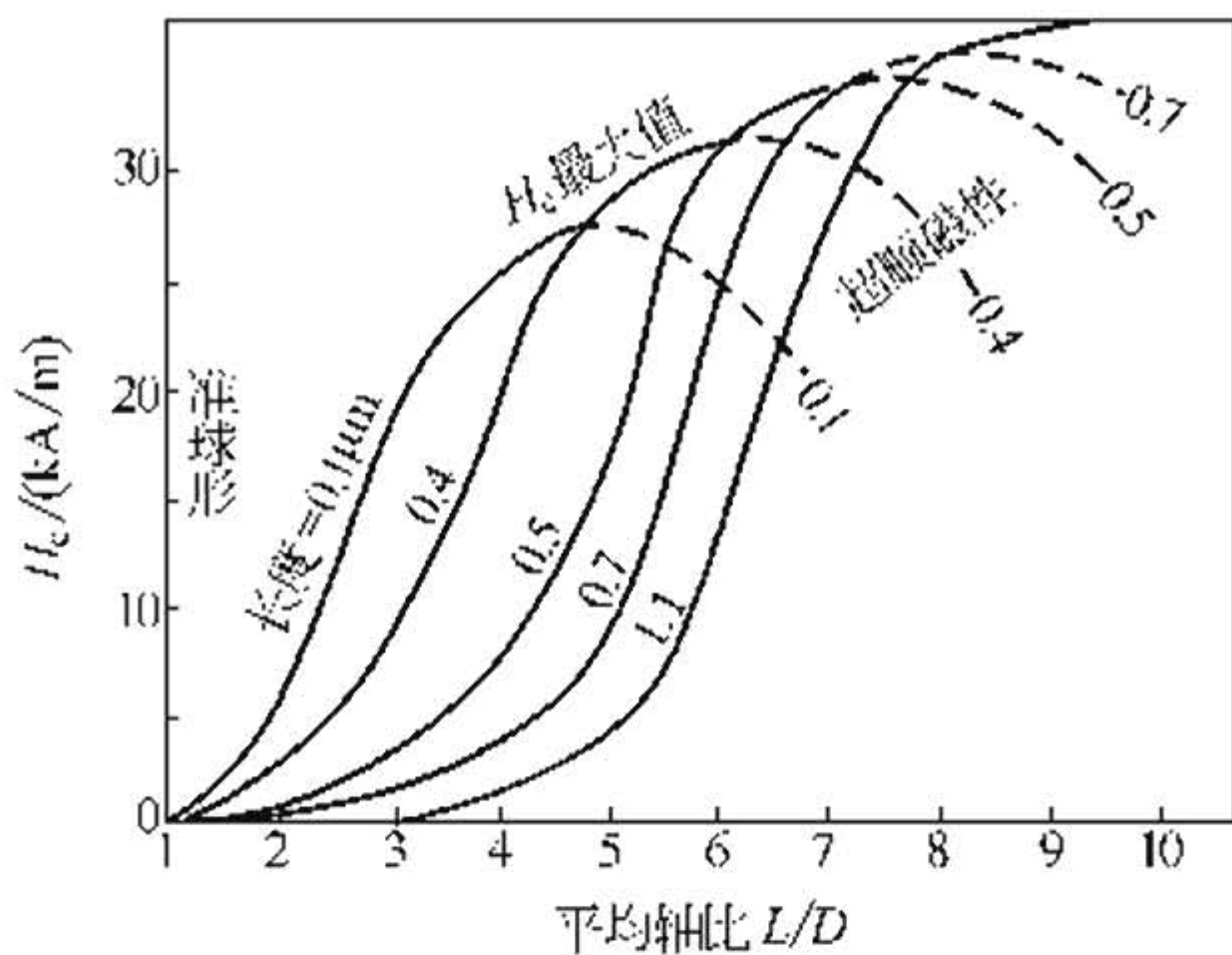


图 4-7  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的针状轴比与其矫顽力的关系

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的制造工艺有许多种，被用于工业化生产的主要是以  $\alpha\text{-FeOOH}$  为原料制造  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的技术路线和无极性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的制备。 $\alpha\text{-FeOOH}$  材料的制备又分为碱法和酸法工艺，碱法工艺是在强碱性溶液中一步合成并生长成要求的颗粒尺寸和形状；酸法制备  $\alpha\text{-FeOOH}$  是在酸性溶液中首先生成  $\alpha\text{-FeOOH}$  晶种，然后长大成所需颗粒尺寸。酸法又称为晶种法或两步法。

#### 4.4.2 钴改性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉

针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的矫顽力主要取决于形状各向异性。几十年来，人们在控制  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒形态，提高轴比方面做了大量工作，目前轴比已提高到  $10\sim15$ ，但一般纯  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉矫顽力仍低于  $35.8\text{kA/m}$  ( $450\text{ Oe}$ )，满足不了记录介质对磁粉高  $H_c$  和高  $B_r$  的要求，人们开始了提高磁晶各向异性的努力，经过大量的研究与探讨，目前被广泛应用的是钴改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉。这种磁粉继承了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的良好化学稳定性和温度稳定性的优点，满足了中高档盒式录音带和盒式录像带与高密度软磁盘的要求。

钴改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉是指在针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒表面包覆或外延一层钴铁氧体的磁粉。图 4-8 给出了一种常用的钴改性氧化铁磁粉的结构示意图。这种钴改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉表面包覆了一层  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 。钴改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的矫顽力得到了大幅度的提高，而其  $\sigma_s$  基本与  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  相等，约为  $74\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 。只是其  $H_c$  的温度依赖



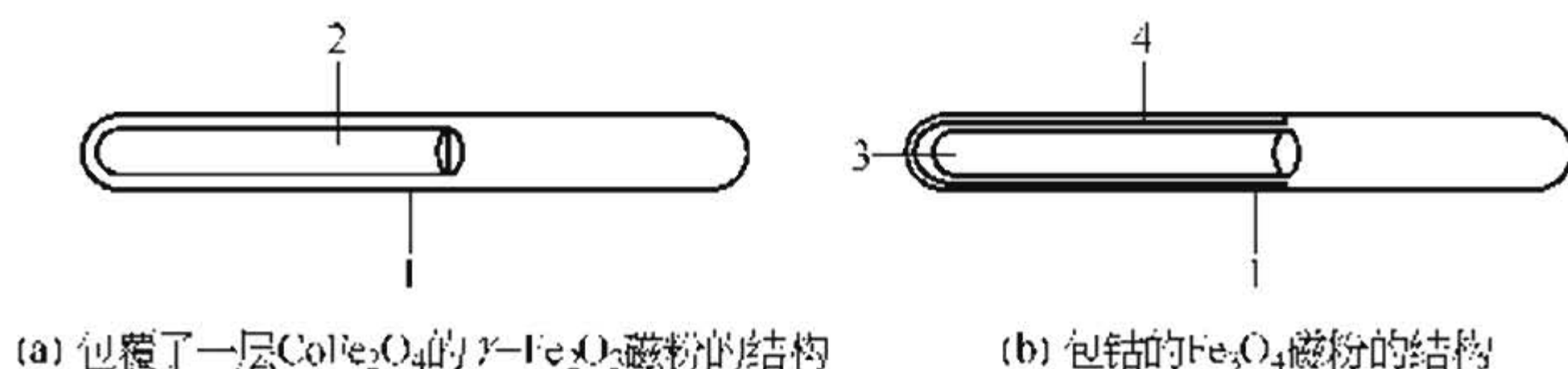


图 4-8 钴改性氧化铁磁粉的结构示意图

1— $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  层；2— $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  芯体；3— $\text{Fe}_3\text{O}_4$  芯体；4—陶瓷层

性比  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的大一些，但是可以满足一般应用环境的需要。矫顽力的大小可通过添加钴量来调节， $H_c$  可在  $31.8 \sim 120\text{kA/m}$  ( $400 \sim 1500\text{Oe}$ ) 范围内选择。图 4-9 给出了包覆  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的钴改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的  $H_c$ - $T$  曲线，这种钴改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的矫顽力可视为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒形状各向异性与  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  磁晶各向异性和外延层的体积分数乘积的叠加。

钴改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的制造是将  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉分散、悬浮于  $\text{Co}^{2+}$  (或  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ ) 溶液中，例如硫酸钴、硫酸亚铁溶液，然后加入  $\text{NaOH}$  溶液，使溶液的 pH 值  $>$

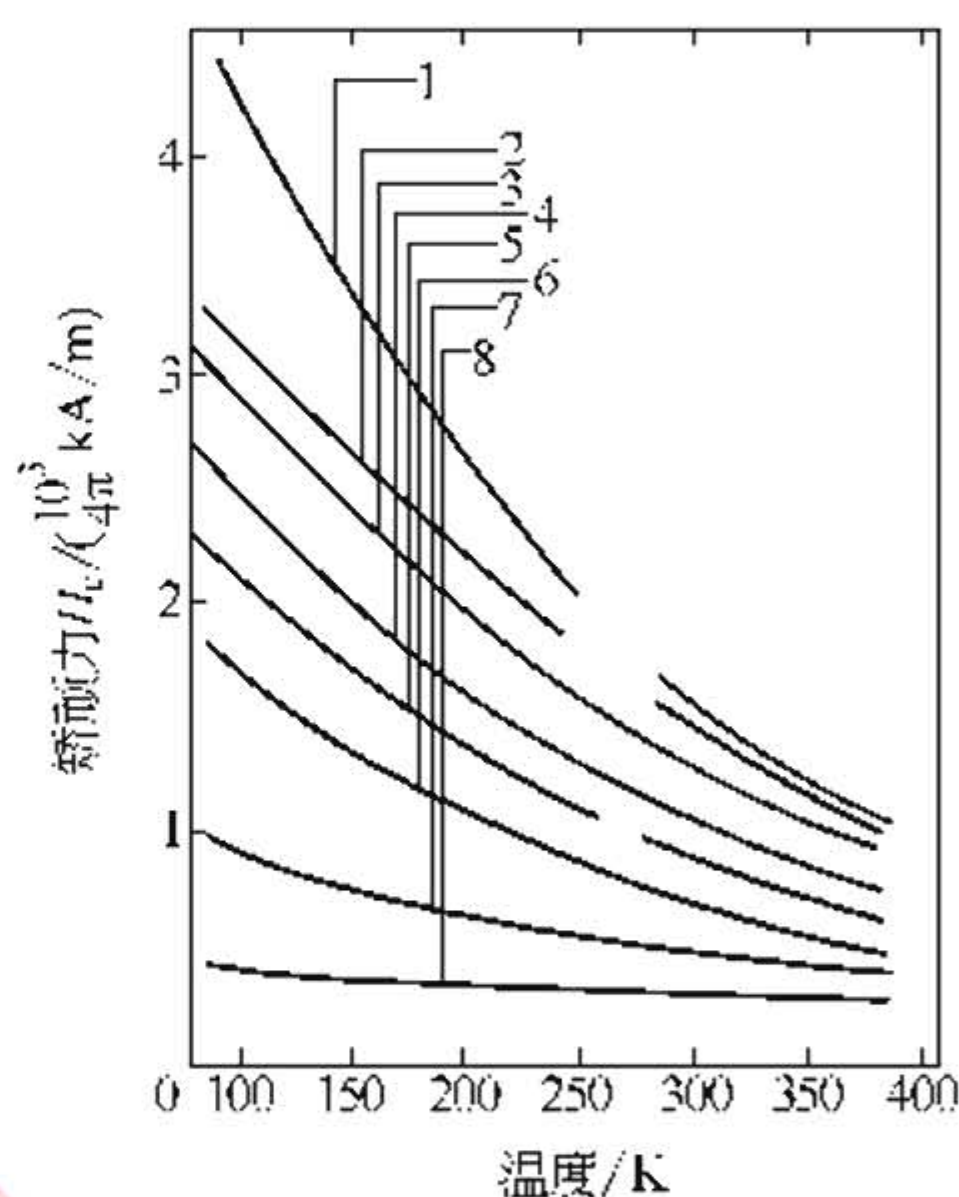


图 4-9 钴改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的  $H_c$ - $T$  曲线

10，生成氢氧化物沉淀并包覆在颗粒表面。将溶液加热至  $60 \sim 100^\circ\text{C}$  保温一定时间 ( $3 \sim 10\text{h}$ )，即可使生成物吸附或外延于磁粉表面。这种磁粉的颗粒尺寸和轴比是由  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  决定的，制造工艺的关键技术是  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的分散；均匀充分的分散液（理想状态为单粒子悬浮液）是制造高性能、高质量钴改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的关键。

为了进一步提高介质的输出幅度，20 世纪 90 年代初期人们还推出了黑色包钴  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁粉，其结构如图 4-8(b) 所示。这种磁粉的主要优点是  $\sigma_s$  达到  $84\text{Am}^2/\text{kg}$ ，比钴改性  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $74\text{Am}^2/\text{kg}$ ) 高 13%，而且磁粉颜色为黑色，黑色  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  本身具有高磁能，并



且黑色颗粒允许磁层包含很多磁粉粒子，因为磁层中不再要非磁性遮光成分（如炭黑），所以降低了噪声电平。

4.4.3 CrO<sub>2</sub> 磁粉

CrO<sub>2</sub> 磁粉是具有良好的针状的单晶体颗粒形态，表面光洁，不含孔洞，容易在磁浆中分散与取向，比纯  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有更高的饱和磁化强度与矫顽力。从磁性与结晶形态考虑，CrO<sub>2</sub> 作为磁记录材料是比较理想的，尤其是适宜用作高密度磁记录介质。CrO<sub>2</sub> 磁粉的居里温度较低，作为热磁记录与复制材料亦十分理想。但是 CrO<sub>2</sub> 磁粉受高温、高压制备条件的限制，且铬化合物多数有毒，废液较难处理，CrO<sub>2</sub> 磁带还有对磁头磨损率较高、温度特性较差等缺点。另一方面，20 世纪 70 年代出现了钴改性  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磁粉，几乎 CrO<sub>2</sub> 的大部分应用领域都被钴改性  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所取代。目前 CrO<sub>2</sub> 磁粉只是在计算机磁带、热磁复制磁带等特殊介质中使用。CrO<sub>2</sub> 通常是由铬酐在高温、高压下分解而制成。

4.4.4 钡铁氧体磁粉

钡铁氧体磁粉有六角形片状颗粒形态，它是随着垂直磁记录理论而出现在磁记录领域的。用这种磁粉制成的垂直取向介质、纵向取向介质及非取向介质，均具有优良的高密度记录特性，其极限记

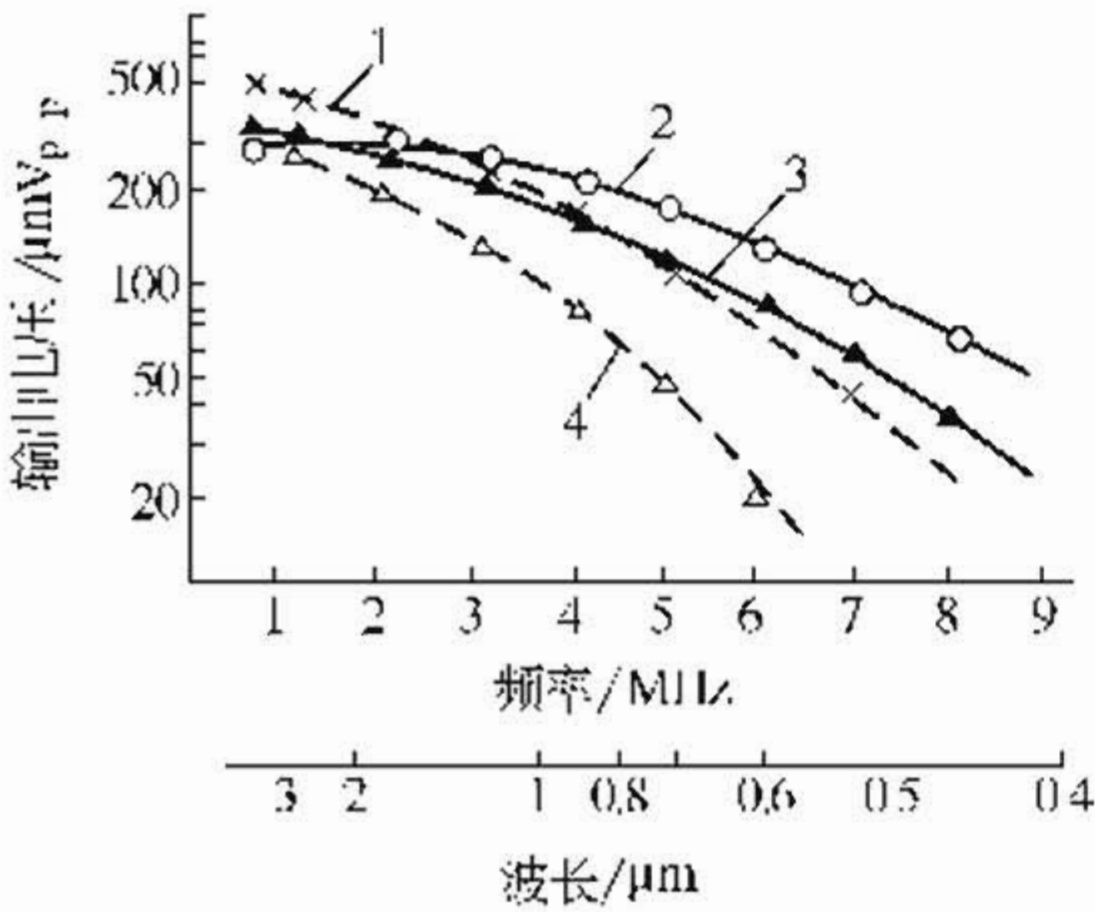


图 4-10 三种介质的频率响应曲线  
1—参考曲线；2—钡铁氧体介质；  
3—金属颗粒介质；4—钴改性  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介质

录密度可达每毫米磁通翻转 3.93k 次以上。图 4-10 为钡铁氧体介质、金属颗粒介质与钴改性  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介质的频率响应曲线，其中输出电压是一峰值。可以看出，在三种介质中钡铁氧体介质的高密度记录特性是最好的。表 4-6 列出了这种介质的主要磁性能。

目前用于磁记录的是 Co-Ti 取代的 M 型钡铁氧体磁粉，制备方法主要有化学共沉淀工艺、水热反应法和玻璃晶



表 4-6 各种介质的性能参数

磁 性		钡铁氧体-1	钡铁氧体-2	钴改性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe
饱和磁化强度 $M_s/(\text{kA/m})$		127	140	130	240
矫顽力 $/( \text{kA/m})$	$H_{c//}$	107.4	59.7	55.7	107.4
	$H_{c\perp}$	67.6	58.9		
矩形比 $\text{SQR}_{\perp}$		0.92	0.60		

化法。化学共沉淀工艺是将 Fe、Ba 的氯盐溶液按一定比例混合，然后用 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等碱性溶液使其沉淀，经过滤、洗涤后烧结而成。用 Co-Ti 取代钡铁氧体磁粉，控制烧结温度，可得到合适的磁粉颗粒尺寸与磁性 ( $H_c$  一般控制在  $39.8\sim119.4\text{kA/m}$ )。水热反应是采用  $\alpha\text{-FeOOH} + \frac{1}{8}\text{Ba}(\text{OH})_2$  的水溶液，置于高压釜中进行水热反应，反应温度为  $150\sim300^{\circ}\text{C}$ ，可获得六角片状钡铁氧体。亦可采用铁盐与钡盐水溶液按一定比例混合，用碱性溶液进行化学沉淀，将沉淀后的生成物进行水热反应。此种方法已被日本松下工业化生产所采用。 $\text{BaCO}_3 : \text{Ba}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$  (摩尔比) =  $0.405 : 0.265 : 0.33$ 。玻璃晶化法制备的钡铁氧体磁粉颗粒尺寸均匀，结晶良好，已进入工业化生产阶段。

4.4.5 金属或金属合金磁粉

进入 20 世纪 70 年代末，磁记录朝着高密度方向迅速发展，从而推动了人们对高矫顽力、高剩磁的金属磁粉的深入研究，金属磁粉的制备、表面钝化与保护技术以及在黏合剂中均匀分散等问题已逐步得到解决。近年来，由于高矫顽力磁带录放磁头的研制成功，使金属磁粉成功地应用于旋转式数字录音带 (R-DAT) 和 8mm 录像带以及数字录像带 (DVC)、高清晰电视机 (HDTV)、视频 (VTR) 用录像带。

金属磁粉是指铁粉或以铁为基体的 Co、Ni 等合金磁粉，金属铁、镍均为立方晶系结构，具有较低的磁晶各向异性 ( $10\text{MJ/m}^3$ )，因此提高矫顽力的有效途径是提高磁晶各向异性常数来提高矫顽力。因此，金属磁粉的矫顽力不仅与它的组成 (主要是磁晶各



向异性) 有关, 而且受其颗粒形状和大小的影响。对于 Fe-Co 颗粒, 单畴临界尺寸约 20nm,  $H_c > 79.6 \text{ kA/m}$ 。

金属磁粉的制造方法有许多种, 如真空蒸发工艺等, 其中进入工业化生产的是干式还原法。这种工艺方法主要包括铁黄合成、防烧结剂包覆、脱水热处理、还原和钝化处理几个步骤。图 4-11 给出了采用氢气还原法 (干式还原法) 制备金属磁粉的工艺流程。这种生产方法实际上是  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁粉生产工艺的延长, 原材料主要是针状  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$  的颗粒尺寸和轴比决定了金属磁粉的粒子尺寸和矫顽力 ( $H_c$ )。制造过程中有两项关键技术, 一是热处理过程中的粒子间的防烧结技术, 二是金属磁粉的防氧化技术。

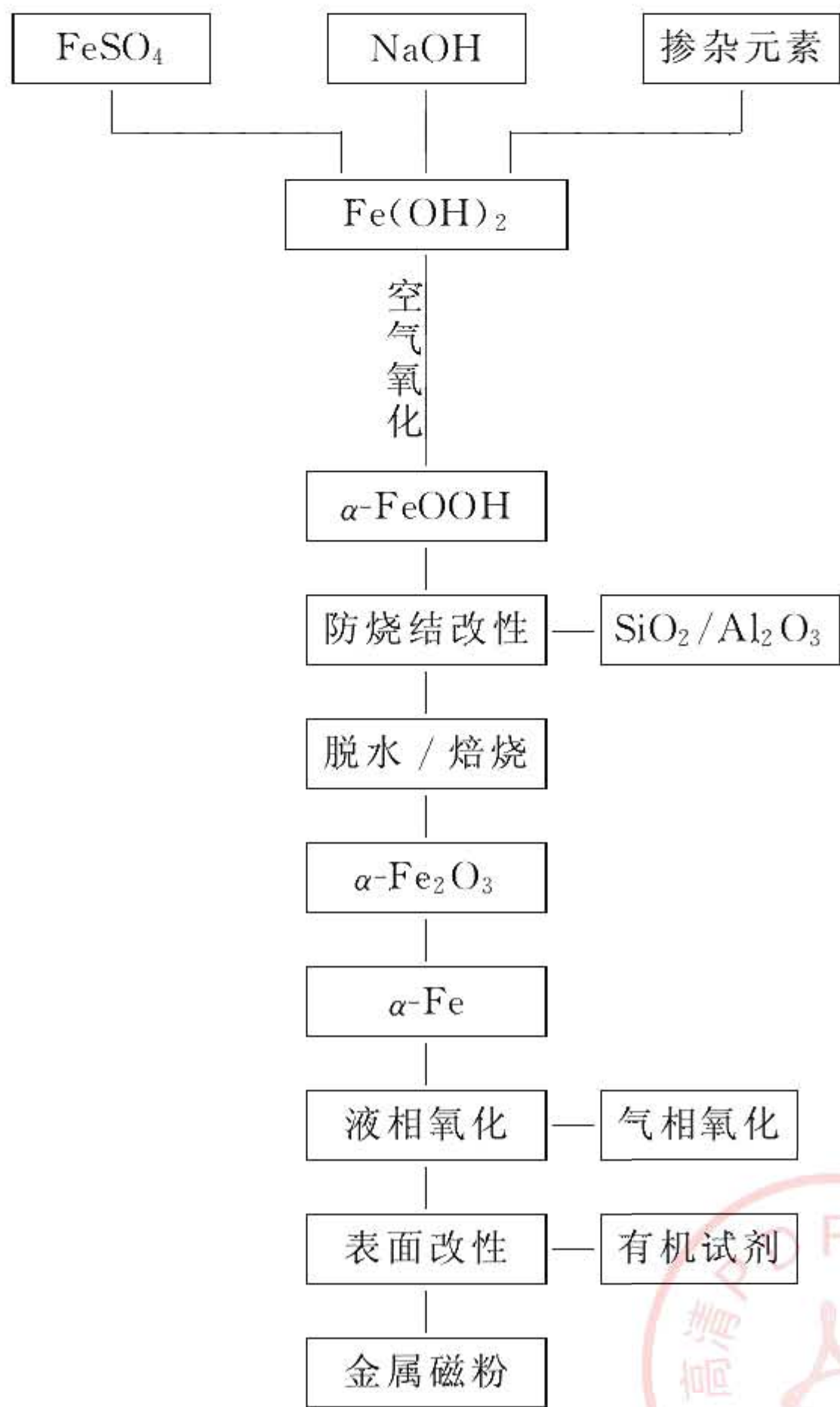


图 4-11 金属磁粉制造干式还原法工艺流程示意图

由于  $\alpha\text{-FeOOH}$  的密度 ( $4.2 \text{ g/cm}^3$ ) 与 Fe 的密度 (约  $7.8 \text{ g/cm}^3$ )



相差很大，因此在还原过程中，颗粒的体积变化大，容易破坏颗粒的针状形态。为了解决这一问题，必须从两方面采取措施：一是在 $\alpha$ -FeOOH 的表面上包覆一层诸如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，等熔点比 Fe 高且在氢气还原条件下性能稳定的氧化物层，包覆氧化物层的质量分数一般为 4.0%~8.0%；二是在脱水、焙烧、还原过程中工艺参数选择合适。一般采用低温脱水（300~400℃）和高温焙烧（600~800℃）相结合的工艺，实现  $\alpha$ -FeOOH 向  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的转变。这种方法可以消除由于脱水引起的孔洞。在还原过程中，还原速度尽可能慢一点，即还原温度低一些（350~500℃），氢气流量不要太大。这样就可以制造出粒子上无孔洞、表面光滑、针状性能好的金属磁粉。

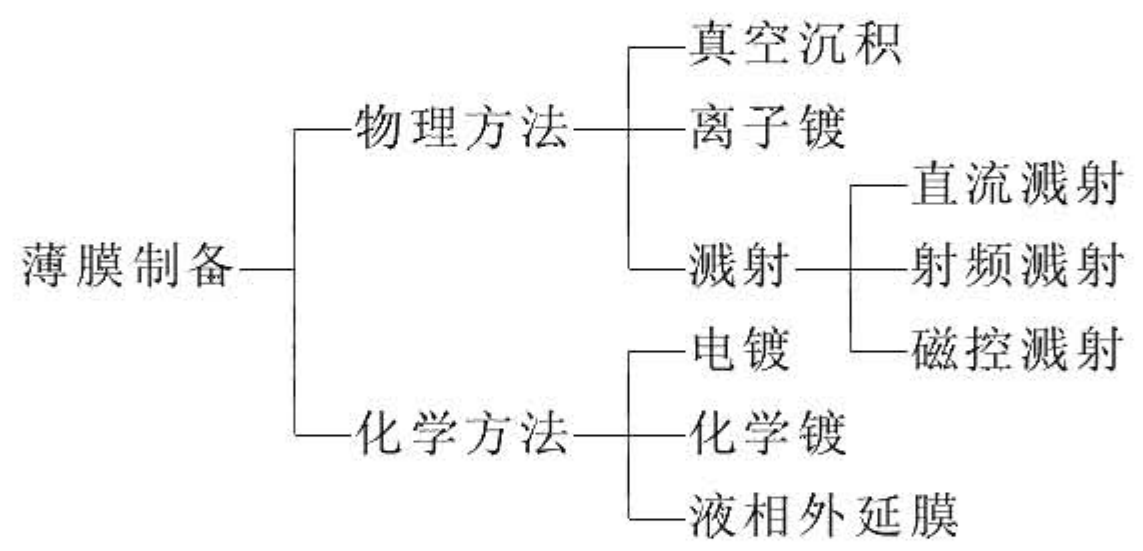
由于金属磁粉的粒子很小（0.1~0.3 $\mu\text{m}$ ），比表面积很大（30~70m<sup>2</sup>/g），具有反应活性强、直接接触空气容易氧化甚至自燃等特点。所以在制造和保存过程中应采取特殊的防氧化技术。概括起来讲，防氧化措施可以从四个方面入手。①表面氧化法，表面氧化法有液相法和气相法之分。液相法是将金属铁磁粉分散到甲苯等有机溶剂里，向悬浮液内吹入含氧气体，利用有机溶剂的气化吸收铁的氧化热以减缓氧化反应，只有铁粒子的表面层才被氧化。气相法则是在含约 0.2%（质量分数）氧的惰性气体气流中氧化金属磁粉的方法，利用惰性气体的热容量排除氧化热，保证氧化反应只在粒子的表面发生。②添加 Ni、Co 等耐腐蚀性强的铁磁性金属制成合金磁粉。一般 Ni 和 Co 添加量的质量分数约为 10%左右。由于大量的 Co、Ni 等的加入将严重影响  $\alpha$ -FeOOH 的针状性，因此一般是在制成的  $\alpha$ -FeOOH（或  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>），粒子上包覆 Ni(OH)<sub>2</sub> 或 Co(OH)<sub>2</sub>，这样 Ni、Co 集中在合金磁粉的表面，能更好地起到抗氧化的作用。③在金属磁粉表面包覆一层 Si/Al 化合物壳层，或者是稳定的陶瓷材料形成金属磁粉颗粒与外界环境之间的隔离层。④在金属磁粉颗粒表面包覆有机物层，主要也是利用它的隔离作用。上述四种方法可以单独或结合使用。目前金属磁粉的氧化稳定性已可以达到相当高的水平，在 60℃、90%RH 条件下存放 168h，样品的  $\sigma_s$  仅下降 3%左右，即可以满足高密度模拟、数字记录的要求。



4.4.6 连续型薄膜磁记录介质

随着社会信息化进程的加快，磁记录向高密度、大容量、微型化方向发展，促使磁记录介质由非连续颗粒磁记录介质，向连续型磁性薄膜方向过渡。从原理上讲，金属薄膜是最理想的磁记录介质，但是磁性薄膜具有化学稳定性差和易氧化与易腐蚀等缺点，此外膜面容易被擦伤与破坏；制造大面积均匀薄膜，在技术上存在一定的困难，有重复性差以及价格较贵等问题。这些问题至今尚未得到彻底解决。随着技术的不断进步，连续膜介质不断推出新的商品，例如，目前计算机使用的大容量、高密度硬磁盘片，微盒式磁带，Hi8ME 型录像磁带，磁光盘等，其应用前景是光明的。薄膜介质制造方法大致分物理和化学两种，简略综合于表 4-7。

表 4-7 薄膜介质制造方法分类



磁记录用磁性薄膜分为氧化物和金属薄膜，高密度记录介质主要是用金属（合金）薄膜，如 Co-P、Co-NiP、Fe、Fe-Co、Co-Cr 等。Hi8ME 录像带是连续膜介质商品化的典型代表，下面以此为例简述蒸镀磁带的制造过程和磁带构成。

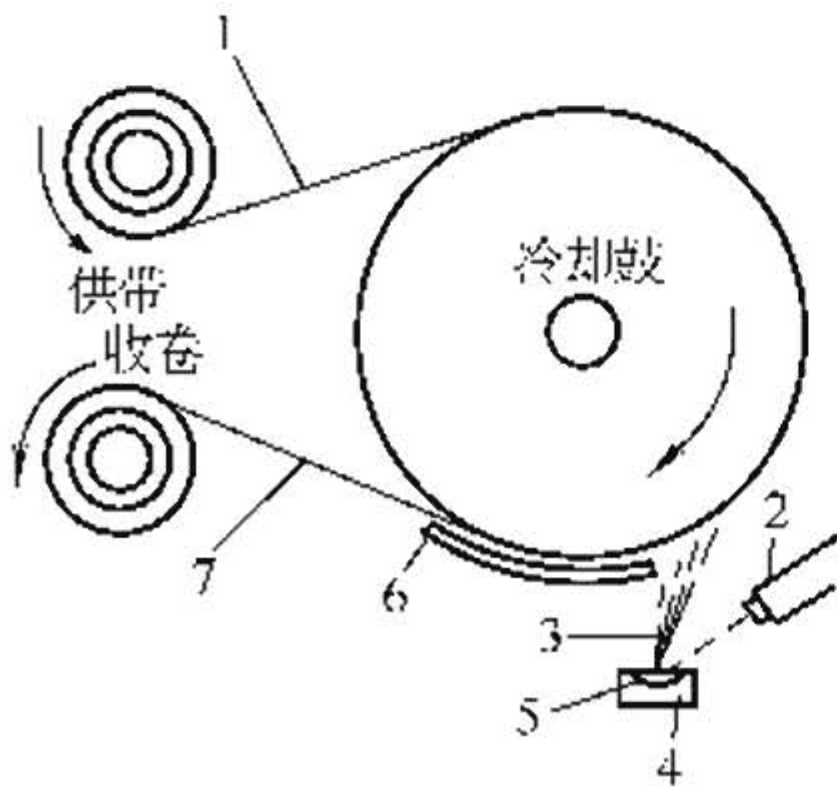


图 4-12 真空镀膜机的示意图  
1—带基；2—电子枪；3—蒸镀；  
4—坩埚；5—熔融合金；  
6—遮光板；7—Hi8ME 磁带

Hi8ME 磁带是在表面非常好的带基上形成金属薄膜，磁性材料的填充率接近 100%。制造蒸镀带用的金属材料是 Co-Ni 合金。采用的蒸镀装置见图 4-12，蒸镀装置的结构大致可分为三部分：第一部分是走带系统（带基在真空中边走边蒸镀）；第二部分是



熔融蒸发成膜材料 Fe-Co-Ni 磁性合金用的电子材料；第三部分是排除真空槽中空气所用的真空泵。为了提高基带与磁性膜的结合力，基带要经过预处理，然后进入蒸镀室。蒸镀室内的坩埚中盛有 Co-Ni 合金，用电子枪发射的电子束将坩埚中的 Co-Ni 合金加热到大约 3000℃ 左右，使 Co-Ni 合金熔融。为了防止基带在高温气氛中产生受热变形，基带运行时要绕在冷却鼓上运行。蒸气状态的合金在基带上形成 0.2 $\mu$ m 厚的磁性层。这时，在磁性层中注入以氧为主要成分的气体，以提高磁性层的耐久性和磁特性。

具有特色的磁性层是由三层构成的，其结晶生长方向是相互交错的，膜的总厚度约为 0.2 $\mu$ m，各层厚度约为 0.06~0.7 $\mu$ m。最下边的一层，主要作用是防锈。中层的作用是能够有效地记录长波长信号，在形成时，使结晶的晶体取向与最上边的一层相反，对于磁头的记录磁场方向来说，降低了矫顽力。最上边的一层，是最接近磁头的磁性层，对短波长输出作用最大。

## 4.5 磁记录材料的新进展

纵向磁记录就是使磁记录介质中的磁化强度矢量位于磁记录介质膜面内，这是一种目前普遍应用的磁记录方法。因此，研究和改进介质的磁记录性能很重要。最近，研究了一种提高纵向磁记录介质矫顽力的新技术。因为高的矫顽力是提高纵向磁记录介质的磁记录密度和克服热骚动问题的重要途径。一般的 Co-Pt 和 Fe-Pt 金属间化合物膜虽具有高的矫顽力，但是其制备温度太高，难以得到小晶粒，也难以在常用的基片或抗热力差的基片上制成所需的薄膜。因此降低制备温度对于制备高密度磁记录介质，对于硬磁盘驱动系统、磁带记录和软磁盘系统是很重要的。Co-Pt 合金膜是采用复合靶直流溅射方法制成的，而其他合金膜和底层膜则是用合金靶制备的，碳（C）保护层则是用射频磁控溅射方法制备的。溅射制备非氧化磁性膜时的总气压为 6Pa，制备氧化磁性膜的总气压为 4Pa，氧化时是在溅射气体中加入 1% 的氧气。薄膜沉积在水冷基片上。沉积的碳（C）层厚度为 10nm。实验观测表明：采用 Ru 底层对于增加 Co-Pt 基薄膜矫顽力是有效的；增加 Ru 底层的厚度和磁性层



的 Pt 成分都可增大矫顽力；引入硼（B）和氧（O）到磁性层中则会产生晶粒的偏析。为了研究高记录密度的磁记录材料，最近研究了 SmCo 非晶和纳米晶薄膜的磁结构和磁性。非晶薄膜是用磁控溅射方法制成的。在溅射设备上分别装上纯度为 99.9% 的 Sm 靶、Co 靶和 Cu 靶，用基片在不同靶位上停留不同时间的方法来控制薄膜的成分。溅射时的真空度为  $2 \times 10^{-4}$  Pa，Ar 气压力为 7.2 Pa，恒定基片和靶的温度，再在不同温度真空中回火使其晶化。实验观测结果显示：溅射得到的非晶态薄膜经 350℃ 退火后可得到厚度为 5~10 nm 的纳米晶膜，矫顽力和饱和磁化强度都可以提高，并同纳米晶的大小有关。

在当前的信息社会中，磁记录的应用十分广泛和重要。这就促进了磁记录科学技术的迅速和多方面的发展。磁记录主要由磁记录介质和磁记录头（简称磁头）及相关元器件构成。随着社会的进步发展，信息量的不断增加，就需要扩大磁记录的信息容量或磁记录密度。解决这个问题的重要途径是从目前大量应用的纵向磁记录转变为垂直磁记录。纵向磁记录是记录介质中的磁化强度矢量在介质膜面内，而垂直磁记录则是记录介质中的磁化强度矢量垂直于介质膜面。这两种磁记录的主要特点是：在纵向磁记录情况下，磁头为偶极（环）型，磁记录介质为纵向磁各向异性，饱和磁化强度较低，矫顽力高；而在垂直磁记录情况下，磁头为单极型，磁记录介质为垂直磁各向异性，饱和磁化强度高，矫顽力高。最近垂直磁记录的新进展已经越过若干物理限制，满足了将来高密度信息存储的要求。人们已经研制出一种新的单极型写入磁头，这种磁头具有高的效率和对付杂散磁场的的能力。并克服了高记录分辨率、低介质噪声和高热稳定性的难题。为了克服将来太（ $10^{12}$ ）（二进制位）密度的热的不稳定性，提出了采用新的 Co/Pt 超晶格和 FePt 膜的新记录介质，描述了利用先进的 Co-Cr-M 磁介质（M 为金属元素）可取得的磁记录性能。还有在垂直磁记录的器件设计和磁记录演示实验等方面也有了新的进展。为了使垂直磁记录介质获得强烈需要的低的介质噪声和高的热稳定性，以满足高于 16 Gbit/cm<sup>2</sup> 磁记录密度的需要，最近对 CoCrPt·(Ta·B)/TiCr 垂直磁记录介质的磁



性、微结构和磁记录特性进行了研究。取得的主要研究结果有：垂直磁记录膜的矫顽力  $H_c$  与膜厚和成分有关，约  $(7.95 \sim 23.87) \times 10^4 \text{ A/m}$ ，磁矩形比  $M_r/M_s$  也与厚度和成分有关，约  $0.5 \sim 0.8$ 。

高密度和高容量磁记录技术是当前信息社会中特别需要的，它推动了纳米膜材料的研究和应用。自旋阀磁电阻读出磁头具有高的巨磁电阻变化率和低的厚度。一种新的高密度磁记录自旋阀材料是自旋阀多层膜，结构为：底层/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/IrMn/Ta，它是采用平面磁控溅射在室温下的玻璃基片上生成的，溅射时用 Ar 气氛保护，在基片面加  $19.90 \text{ kA/m}$  的磁场。再将制成的多层膜在  $250^\circ\text{C}$  的  $\text{N}_2$  气中和  $2.3 \times 10^5 \text{ A/m}$  磁场中退火不同的时间。实验研究显示：这样制成的多层膜，可得到约 12% 的巨磁电阻变化率，约  $31.83 \text{ kA/m}$  以上的偏置场，制成的记录磁头的总气隙宽度降低到  $90 \text{ nm}$ ，磁迹宽度减小到  $0.2 \text{ nm}$ ，条纹高度降低到  $0.3 \text{ nm}$ 。转移特性曲线同微磁学模型相符合。最近日本 NEC 公司采用新型的 TMR 磁头开发出了可录制 30h 高质量电影的硬盘，其容量为  $100 \text{ GB} \sim 130 \text{ GB}$  ( $3.5 \text{ in.}$  硬盘)。这种新型的 TMR 磁头可望作为下一代磁头。





## 第 5 章 磁致伸缩材料

### 5.1 磁致伸缩材料的发展概况

#### 5.1.1 磁致伸缩效应

(1) 定义 几乎所有铁磁性材料和亚铁磁性材料，在外磁场作用下，由于材料自身磁化状态的变化都将引起材料形状和尺寸的变化，去掉外磁场，则又恢复原来的形状和尺寸，这种物理现象广泛地被称为磁致伸缩效应。若外加磁场诱发的是材料长度的变化，那就是线磁致伸缩；若诱发的是材料体积的变化，则称为体积磁致伸缩。线磁致伸缩效应最早是由 James P. Joule 在 1842 年发现的，故它又被称作 Joule 效应。同样原因，体积磁致伸缩效应也被称作 Barrett 效应。因为体积磁致伸缩效应要比线磁致伸缩效应微弱得多，所以，通常在提到磁致伸缩时，一般指的都是线磁致伸缩。

磁致伸缩效应的大小可用磁致伸缩系数（或应变） $\lambda$  来描述， $\lambda = (l_H - l_0) / l_0$ ，其中： $l_0$  为物质原来的长度， $l_H$  为在外磁场  $H$  作用下伸长（或缩短）后物质的长度。

(2) 实用的磁致伸缩材料必须具备的条件 一般新的有实用价值的磁致伸缩材料应满足以下三个条件。

① 材料的饱和磁致伸缩系数  $\lambda_s$  尽可能地大。

② 材料的磁晶各向异性能  $K_1$  应足够的大。没有足够大的  $K_1$ ，也就不可能有大的磁致伸缩，但是  $K_1$  又不能太大。过大的  $K_1$  将使磁矩转动所需要的磁场太大，无法在较低的磁场下得到较大的磁致伸缩，即  $\lambda_s / K_1$  要大，而矫顽力要低。因为材料在技术磁化过程中，磁矩的转动和畴壁的移动对磁致伸缩都有贡献，若磁晶各向异性常数较小，饱和磁化场也可以比较小，这时，即使施加的外磁场较小，材料也能呈现较大的磁致伸缩。

③ 居里温度  $T_c$  应尽可能地高，至少要高于使用时的环境



温度。

(3) 应用器件对磁致伸缩材料的主要要求 在开发磁致伸缩材料的应用器件时,材料除了必须满足上述三个条件外,还必须满足以下要求。

① 材料的  $(\lambda-H)$  曲线的最大斜率  $d_{33} = (d\lambda/dH)_{\max}$  要大。这样,材料将电磁能转换为机械能的效率也就较高。

② 要求材料有尽可能大的机电耦合系数 (或磁弹耦合系数)  $k_{33}$ 。 $k_{33}$  是材料动态磁致伸缩特性的重要技术指标,一般用来表示材料的能量转换效率,这是一个与材料的形状无关的量。环状样品的  $k_{33} = k$ ; 棒状样品的  $k_{33} = \pi k / 8^{1/2}$ , 其中  $k^2 = W_{\text{effect}} / W_{\text{mag}}$ , 即真正能够转换为机械能  $W_{\text{effect}}$  (所作的有效功) 的磁场能量  $W_{\text{mag}}$  的分数。

③ 具有一定的抗压强度 (对正磁致伸缩材料) 或抗拉强度 (对负磁致伸缩材料) 和一定的韧性,以免材料在发生磁致伸缩时,由于外应力的作用而导致材料的失效和损坏。迄今为止,有关磁致伸缩材料疲劳损坏研究的报道尚不多,通常认为磁致伸缩材料不会发生疲劳损坏,看来疲劳失效问题尚未得到应有的重视。

(4) 材料磁致伸缩性能的表征 实际上,比较材料磁致伸缩性能高低的指标不只是材料的饱和磁致伸缩系数  $\lambda_s$ ,而且应该比较在一定应力  $\sigma$  (如 6MPa 或 8MPa 压应力) 和低磁场  $H$  (如 40kA/m 或 80kA/m) 下的磁致伸缩应变  $\lambda_\sigma$ 、 $H$ 、 $d_{33} = (d\lambda/dH)_{\max}$  值,以及  $(\lambda-H)$  曲线上  $\lambda$  随  $H$  线性变化的磁场区域的大小。图 5-1 是生产厂商向用户提供的 Tb-Dy-Fe 定向凝固晶体棒的磁致伸缩曲线,从图中很容易找到以上在设计应用器件时所需要的参数。如在 6MPa 压应力和 80kA/m (约 79.6kA/m) 下的磁致伸缩应变  $\lambda_{6\text{MPa},1000\text{ Oe}}$ ,在 8MPa 压应力下和 34.8kA/m(500Oe) 下的磁致伸缩应变  $\lambda_{8\text{MPa},40\text{kA/m}}$ ,以及在 6MPa 压应力下曲线的最大斜率  $d_{33}$  等。

### 5.1.2 磁致伸缩材料的发展历程

(1) 传统的磁致伸缩金属与合金、铁氧体材料和非晶材料

① 传统的磁致伸缩材料 传统的磁致伸缩金属与合金不仅包括



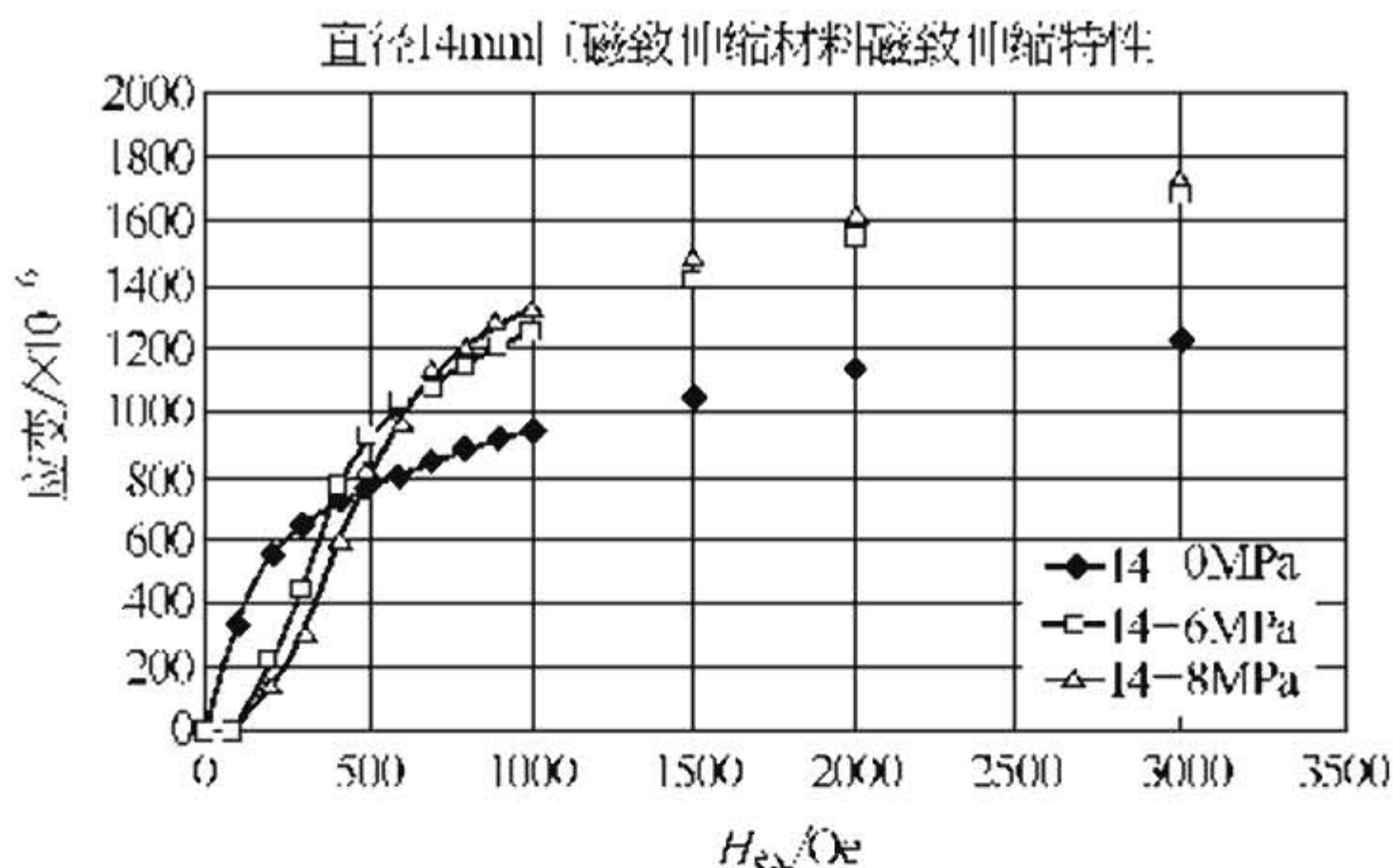


图 5-1 Tb-Dy-Fe 定向凝固晶体棒的磁致伸缩特性曲线

退火纯 Ni, Ni-Co 合金, Ni-Co-Cr 合金 ( $K=0.51$ ,  $T_c=410^\circ\text{C}$ ), Fe-Ni 合金, Fe-13%Al 合金和 Fe-49%Co-2%V 合金等, 还包括 Fe-Si-B 等一系列的非晶态合金。它们的饱和磁致伸缩系数  $\lambda_s$  列在表 5-1 中。

铁氧体磁致伸缩材料, 如  $[(\text{NiO})_x(\text{CuO})_{1-x}]_{1-y}(\text{CoO})_y\text{Fe}_2\text{O}_3$  等 Ni-Co 铁氧体和 Ni-Co-Cu 铁氧体, 这些材料的组分可根据对性能的不同要求而进行适当的调节。通常, 它们均由不同比例的氧化镍 (NiO)、氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、氧化铜 (CuO) 和氧化锌 (ZnO) 等配制而成。铁氧体的优点是电阻率高, 在它制造的超声波换能器中, 涡流损耗很低。

这类材料由于饱和磁致伸缩系数  $\lambda_s$  小, 机电耦合系数  $k_{33}$  也很低, 始终未能得到广泛的应用。在二次世界大战中, 曾经采用退火镍制造过舰艇水声声呐。但是如今, 在舰艇水声声呐中已经很少看到这些材料的身影了。当今, 只有在某些类型的磁致伸缩液面计中仍在使用的磁致伸缩金属和合金丝, 如经过电流退火处理的坡莫合金丝。但是, 由于坡莫合金丝的磁致伸缩系数较小, 所以, 从液面返回的脉冲信号较弱。再加上坡莫合金丝在安装和使用过程中容易发生变形, 使得回波信号的背底噪声较大。因此, 液面计的长度受到很大的限制。为了解决直径 15m 以上的油水分离球罐内液面精确测定的问题, 必须解决单根长度超过 16m 的大磁致伸缩系数合金



表 5-1 磁致伸缩材料的  $\lambda_s$ ，  
各向异性常数  $K_1$ ， $k_{33}$ ，弹性模量  $E$ ，电阻率  $\rho$ ， $T_c$ 和密度

材 料	$\lambda_s$ / $\times 10^{-6}$	$K_1$ /( $10^5$ J/m <sup>3</sup> )	$k_{33}$	$E$ /GPa	$\rho/\Omega \cdot \text{m}$	$T_c/\text{K}$	密度 /(g/cm <sup>3</sup> )
Fe	-14	45		210		633	7.86
退火镍	-46~ -33	-5	0.16~ 0.32	206	$6.7 \times 10^{-6}$	627	8.9
Fe-13%Al 合金	40		0.27	150	$91 \times 10^{-6}$		
坡莫合金 65% Fe-45%Ni	25~27					713	
Fe-49% Co-2% V 合金	65		0.23	260	$39 \times 10^{-6}$		
Fe <sub>77.5</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>12.5</sub> 非晶态合金	36~41			164			
镍铁氧体	-20		0.17	120	$1 \times 10^6$		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40					858	
SmFe <sub>2</sub>	-2340					688	8.53
DyFe <sub>2</sub>	650	2100				635	9.28
TbFe <sub>2</sub> (Terfenol)	2630	-7600				703	9.06
Tb <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> Fe <sub>1.9</sub> (Terfenol-D)	1600~ 2400		0.65~ 0.75	25~65	$60 \times 10^{-6}$	653	9.15~ 9.25
Tb <sub>0.6</sub> Dy <sub>0.4</sub> (77K)	6300					215	
TbZn	4500~ 5500					180	
TbDyZn	5000					250	
Ni-Mn-Ga 合金 单晶	90000						
Fe-17%Ga 单晶 (Galfenol)	400 (低场下)						

丝的生产和供应问题。因此，研究开发新型可变形的大磁致伸缩材料是非常必要的。

②  $\lambda_s=58 \times 10^{-6}$  的 Fe-Co-Ln-B 非晶材料的发现 最近十几年内，对块状非晶材料的研究和开发已经掀起了一个高潮，在一些多



元合金系中，发现了很多熔体结晶前过冷温度区间超过  $50^{\circ}\text{C}$  的非晶合金。其中，不但出现了一些具有卓越的机械性能和抗腐蚀性能的有色金属基的块状非晶材料，也涌现了许多具有很好的软磁性能的 Fe 基和 Co 基的非晶合金： $H_c=1\sim 5\text{A/m}$ ；在  $1\text{MHz}$  下磁导率  $\mu=4000$ ；饱和磁化强度  $M_s=0.9\sim 1.3\text{T}$ 。

在这个研究领域里，日本 Inoue 研究小组的工作令人注目。最近他们在 Fe-Ln-B 系和 Fe-Ln-Zr-B 系中发现了新的非晶合金，这些合金在室温下有大的磁致伸缩和优良的硬磁性。他们研究了 Fe-Co-Sm-B 系统中 Co 和 Sm 的含量对  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  非晶合金磁致伸缩性能的影响，发现  $\text{Fe}_{68.5}\text{Co}_{10}\text{Sm}_{1.5}\text{B}_{20}$  非晶合金的  $\lambda_s=58\text{mm/km}$ ，不仅超过了 Fe-B 二元系合金  $\lambda_s$  的最高值  $38\text{mm/km}$ ，而且也超过了高磁致伸缩非晶合金的最高记录  $44\text{mm/km}$ 。Fe-Co-Sm-B 非晶合金不仅具有高的  $\lambda_s$ ，而且还具有良好的弯曲塑性，高的抗拉强度  $\sigma_b$  达到  $3220\text{MPa}$ ，维氏硬度 ( $H_v$ ) 达到 900，杨氏模量  $E$  达到  $76.5\text{GPa}$ ，并有相当好的温度稳定性。此外，和这个合金性能相似的合金还有含 Tb 的和含 Dy 的非晶合金  $\text{Fe}_{68.5}\text{Co}_{10}\text{Tb}_{1.5}\text{B}_{20}$  ( $\lambda_s=58\text{mm/km}$ ) 和  $\text{Fe}_{68.5}\text{Co}_{10}\text{Dy}_{1.5}\text{B}_{20}$  ( $\lambda_s=51\text{mm/km}$ )。由此可以看出，在 Fe-Co-B 合金中添加少量稀土元素可以有效地提高  $\lambda_s$ ，提高过冷液体抗结晶的稳定性。不过，添加元素 Nd 的合金应该除外，它的非晶合金的  $\lambda_s$  不会超过  $40\text{mm/km}$ 。对于 Fe-Co-Nd-B 合金，人们更关注的是它在随后的结晶中诱导产生的优良的硬磁性，这类合金的最大磁能积已经达到  $90\text{kJ/m}^3$ 。

③ 压电陶瓷材料的崛起 由于传统磁致伸缩合金的磁致伸缩性能较低，应用的需求促进了 20 世纪 50 年代  $\text{BaTiO}_3$  等铁电陶瓷材料和  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ，即 PZT 和  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ，即 PCM，等压电陶瓷材料的开发和应用。这些材料在外加电场时，其尺寸也发生变化，去掉外加电场后又恢复其原来的尺寸。在铁电材料中的这种现象则被称作电致伸缩效应，而在压电材料中的这一现象被称为逆压电效应。逆压电效应属于一次效应，只出现于无对称中心的电介质中；电致伸缩效应则属于二次效应，在任何电介质中都存在。这些材料的饱和应变量和能量转换效率都高于传统磁致伸缩金属和合金，因此，它们刚一问世就很快



取代了后者，而被广泛地用来制造水声声呐和超声波换能器等产品。

目前正在大量使用的 PZT-8 是一种较好的大功率换能器的发射材料。它的场强损耗小，在 2kV/cm 下仅 0.006；交流退极化电场高，在 25℃ 时大于 15kV/cm；温度稳定性也较好。但是，它们各项性能的老化特性较差。为此，又研制了  $\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}(\text{Zr}_{0.525}\text{Ti}_{0.475})\text{Cr}_{0.015}\text{Fe}_{0.005}\text{O}_3$  等新的压电陶瓷材料，并且试验在  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  中添加 0.1%（质量分数）的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和/或 0.1%（质量分数）的  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ，以提高压电材料的抗老化性能。目前，压电陶瓷的机电耦合系数  $k_{33}$  和机械品质因数已经分别被提高到 0.74 和 1000 的水平。

④ PMN 电致伸缩陶瓷、PVDF(voided) 和 P(VDF-TrFE) 压电高分子材料的出现 陶瓷类压电材料现在仍在不断的发展中，除了 PZT-4 和 PZT-8 这两个具有代表性的压电陶瓷材料目前继续在海军水下发射系统中使用外，又涌现了像铌酸镁（PMN）电致伸缩陶瓷<sup>[1]</sup>和 PVDF（voided）和 P（VDF-TrFE）等压电高分子材料<sup>[2]</sup>这样一些新的高能量密度的换能器发射材料，这些新材料和在 20 世纪 70 年代发展起来的  $\text{REFe}_2$  系 Laves 相金属间化合物为基的合金材料<sup>[3,4]</sup>一起，开始了多种电磁能-机械能转换材料的互相竞争、互相补充和共同发展的新时代，它们在智能系统（Smart System）中的应用必将迎来智能机电产业的大好发展局面。

表 5-2 列出了各种高能量密度发射器材料的性能，它们代表了当今在这个领域里所使用材料的新水平<sup>[5]</sup>。表中以 PZT 为基准计算了这些基础材料在极限电场或极限磁场下的能量密度，能量密度的单位被定义为  $\text{YS}^2/2$ 。其中，Y 为材料的杨氏模量；S 为材料在极限电场（或极限磁场）下所能获得的最大应变。PZT-8 基准所用的极限电场为 10V/mil（伏/密耳），这是一个可靠性强，同时所产生的损耗又能够被接受的工业标准。铌酸镁铅（PMN）是一个电致伸缩陶瓷，它有可能得到比 PZT 更高的应变，而同时它的所有其他性能（最值得关注的是成本）都类似于 PZT。表中所给出的 PMN 的性能和数据可以代表它的当今发展的水平。但是，它的耦合系数只有 0.37，而且它的机械弯曲强度比 PZT-8 差，只有后者的 40%~50%。聚偏氟乙烯均聚物 [(PVDF)voided homopolymer] 的能量密度大大



小于 PZT，但是它的（声）阻抗却与水的  $\rho c$  相近，所以它可以用于要求带宽非常大的装置。它和三氟乙烯的共聚物 [P(VDF-TrFE)] 也适合用于宽带操作，而且刚性更好，要是能解决在施加 750V/mil 下出现的可靠性方面的工程上的难题，那么，在它的整个的极限电场内，它将成为 PZT 的真正的竞争对手。

表 5-2 高能量密度转换器材料

材料	极限电场 (或磁场)	杨氏模量 Y/GPa	应变 S(0-pk) / $\times 10^{-6}$	耦合系数 $k_{33}$	能量密度 1/2 ( $YS^2$ )/(J/m <sup>3</sup> )	相对分贝 /dB
PZT-8	10V/mil	74	125	0.64	578	0
PZT-4	10V/mil	66	159	0.90	830	1.6
PMN	15V/mil	88	342	0.37	5150	9.5
PVDF(voided)	750V/mil	0.9	1020	0.19	468	-9.2
P(VDF-TrFE)	750V/mil	3	1023	0.25	1570	4.3
Terfenol-D	64kA/m	29	582	0.67	515	9.3
Terfenol-D	175kA/m	59	810	—	19355	15.3
Tb <sub>0.6</sub> Dy <sub>0.4</sub>	22kA/m	25	1980	0.7	49005	19.3

(2) 以 REFe<sub>2</sub> 系 Laves 相金属间化合物为基的巨磁致伸缩材料

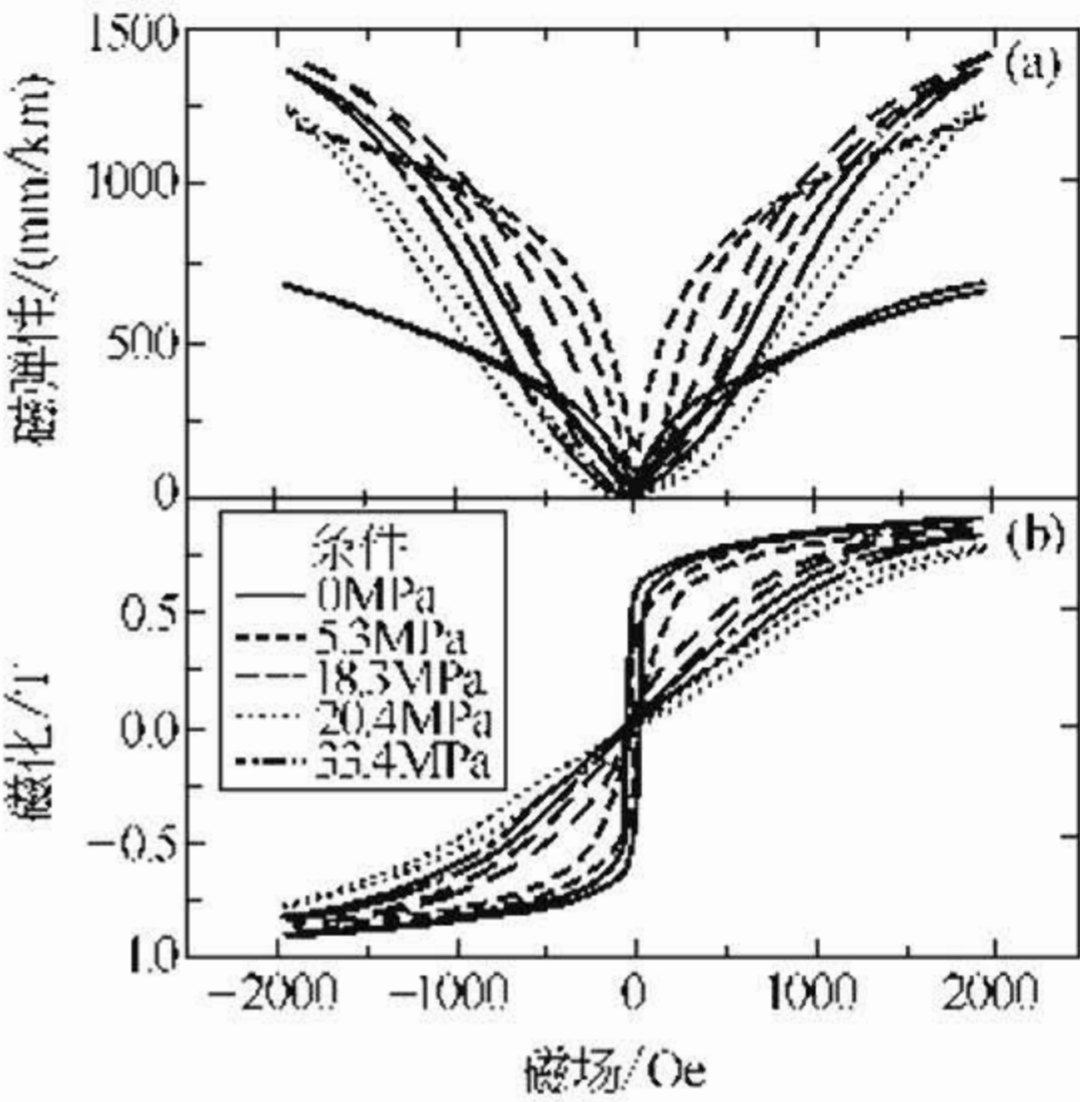


图 5-2 在室温下 Terfenol-D 的磁致伸缩特性曲线 (a) 和与其相对应的磁滞回线 (b)  
预先施加压应力 0~39MPa

1965 年美国海军武器实验室 (Naval Ordnance Lab) 的 A. E. Clark 等和 Iowa 大学的 Ames 稀土材料实验室合作，首先发现稀土金属铽 (Tb-terbium) 和金属镝 (Dy-dysprosium) 在低于 150K 的温度下可产生 1% 和 0.6% 左右的磁致伸缩应变。随后又发现，某些稀土的铁合金也显示有巨大的磁致伸缩效应 ( $\lambda = 1000 \times 10^{-6}$ )。从此，他们相继开发出了 TbFe<sub>2</sub> (Terfenol) 和 Tb<sub>0.3</sub> Dy<sub>0.7</sub> Fe<sub>2</sub> (Terfenol-D) 巨磁致伸缩材料 (Giant Mag-



netostrictive Materials-, GMM)<sup>[6]</sup>。Terfenol-D 这一材料的出现堪称是工程合金中稀土材料研究的顶峰。图 5-2 为在室温和预加压应力 0~39MPa 时 Terfenol-D 的磁致伸缩特性曲线和磁滞回线。

(3) 非稀土类的磁致伸缩新材料 现在正在加紧进行着一系列新型磁致伸缩材料的研究。这些材料中最引人注目的是 Ni-Mn-Ga 系铁磁性形状记忆合金 (FSMA)，它在磁场作用下能诱发产生百分之几的巨大的应变<sup>[7,8]</sup>。虽然它们的应变也是通过像 Ni-Ti 和 Cu-Zn 这样一些传统形状记忆合金 (SMA) 的马氏体孪晶界移动 (图 5-3)，然而，在 FSMA 中所发生的应变和形状变化却是直接起源于外磁场的施加和由此而发生的材料内部马氏体孪晶界的移动 (图 5-3)，所以，虽然它和普通的磁弹性磁致伸缩材料不同，但是仍然属于磁致伸缩材料。由于它在磁场作用下有可能产生频率相当高的运动，因此，它是比传统 SMA 更重要的潜在的动作器材料。Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga Heusler 合金的高温立方相具有 L2<sub>1</sub> 有序结构，居里温度约 363K，其马氏体转变温度可以通过改变合金成分进行控制。它的单晶样品在外加磁场作用下的应变高达 9%<sup>[9]</sup>，对多晶样品也已经进行了详细的研究<sup>[10]</sup>。关于这个材料的详细介绍，可参看本书的有关章节。

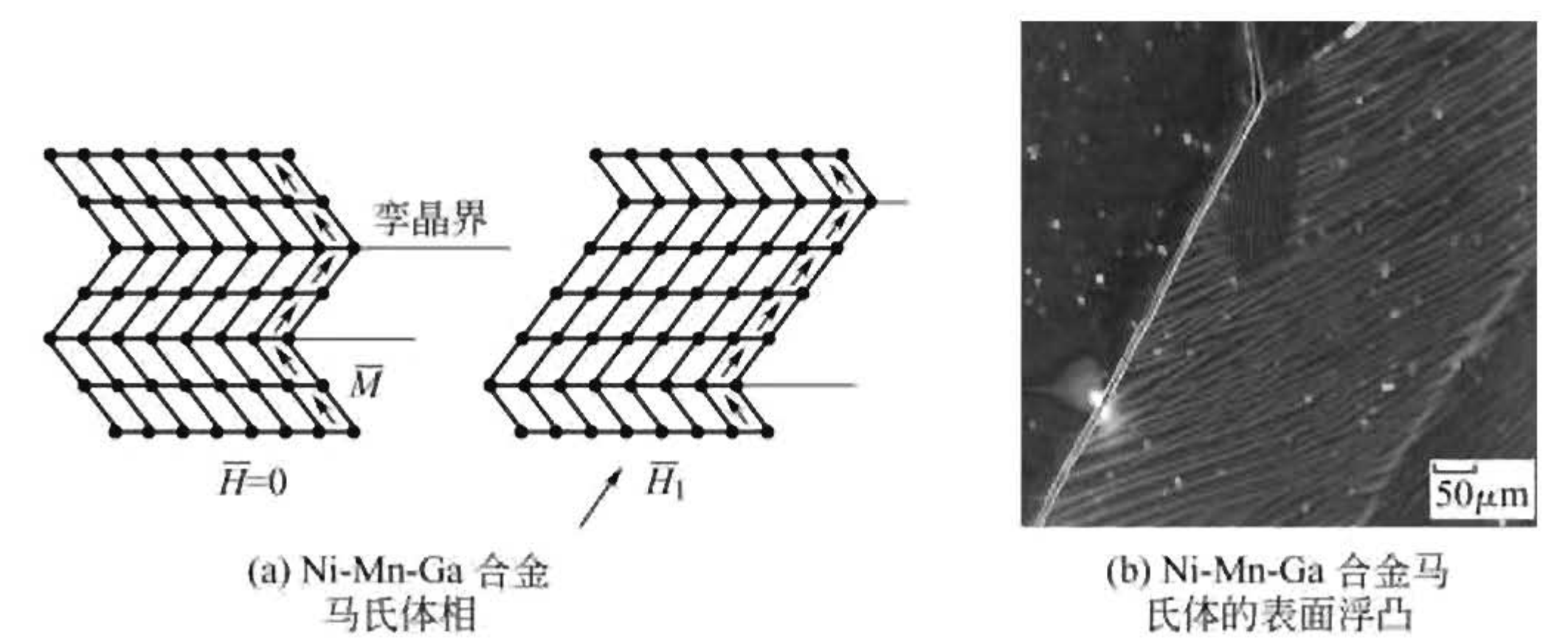


图 5-3 外磁场导致 FSMA 材料变形的孪晶界的迁移和 Ni-Mn-Ga 合金马氏体相的表面浮凸  
孪晶界迁移示意图

此外，1998 年美国海军海面武器中心 (NSWC-CD) 的



A. E. Clark 所在的磁性材料组，继发明“Terfenol”之后又发明了被称为“Galfenol”的 Fe-Ga 磁致伸缩材料<sup>[11]</sup>。他们借鉴了 20 世纪 70 年代取得的有关 Fe-Al 磁致伸缩合金的研究成果，发现 Fe-Ga 合金在 Ga 含量为 17%（摩尔比例）时具有最大的磁致伸缩应变。已经确定：Fe-Ga 单晶在低磁场下的磁致伸缩应变可达到  $400 \times 10^{-6}$  的数量级。特别应该指出的是，Galfenol 不同于 Terfenol-D，具有韧性并可加工，因此可用于那些因为 Terfenol-D 容易脆断而不能采用 Terfenol-D 的机械中。目前，Galfenol 的磁致伸缩机制仍在研究中，其机制似乎更像是传统的金属铁和镍的那种磁致伸缩机制，而不同于稀土 GMM 的磁致伸缩机制。

### 5.1.3 （磁弹性）磁致伸缩效应的起源和机制的简介

（1）原子磁矩的存在是产生磁致伸缩效应的基础 原子磁矩的存在是材料显示磁致伸缩效应的必要条件。迄今为止，磁致伸缩效应的出现都与材料成分中存在着具有未填满的 3d 和 4f 电子层的过渡族元素和稀土族元素有关，因为只有这些元素才有自旋磁矩和原子磁矩。特别是稀土元素，由于最外层 5s 和 5p 电子壳层的屏蔽作用，4f 电子的运动受周围离子的影响很少，因而其具有“刚性”的运动轨道，并由此存在着 4f 电子的轨道磁矩。因此，在含有稀土元素的金属和合金中，其原子磁矩由 4f 电子自旋磁矩和电子轨道磁矩所组成，具有很高的有效磁矩。对于 Fe 族过渡族元素，未填满的 3d 电子壳层的电子处于所有电子壳层的外围，其运动很容易受周围离子产生的强电场的影响，其轨道运动往往受到破坏，以致它们对轨道磁矩的贡献很小甚至没有，电子自旋的贡献是原子磁矩的主要组成部分。所以 4f 电子对原子磁矩的贡献大于 4d 电子的贡献，稀土元素的原子磁矩大于 Fe 族过渡族元素。

某些稀土元素，如 Tb、Dy、Ho、Gd、Sm 等的 4f 电子轨道是强烈的各向异性的，在某些方向上伸展得很远，在另一些方向上却又收缩得很紧，当自发磁化发生时，由于交换作用和晶场效应的共同作用，4f 电子轨道在某些特定方向上的能量最小。例如，对于稀土元素 Tb，4f 电子轨道的椭球的长轴方向能量最小，而对于稀土元素 Sm，能量最小的方向却是轨道椭球的短轴方向。这样，



在交换作用和晶场的作用下，在一个很小的范围内，如在一个磁畴的范围内，大量“刚性”的 4f 轨道被“锁定”在某几个特定的方向上，造成磁畴很大的磁各向异性。在施加外加磁场之前，这些磁畴混乱分布，并不表现出材料的磁性，只有当施加外磁场时，由于磁畴畴壁的移动和磁矩的旋转最终才显示出材料巨大的磁致伸缩效应。

(2) 自发磁化是磁致伸缩效应产生的必要条件 从电子之间的交换作用和磁畴的自发磁化理论出发，量子力学阐明了材料铁磁性和亚铁磁性的起源。金属中的电子不仅和晶格中的离子有交互作用（即晶场效应），而且电子与电子之间也具有很强的交换作用。对于过渡族元素和稀土族元素，当  $\rho(=a/r)$ （其中， $a$  是原子间距， $r$  是未填满电子层的半径）大于 3 左右时，电子之间的交换作用不仅大于零，而且很大，大得不仅可抵偿电子自旋方向同向排列时系统能量的提高，而且可使系统的能量还能低于原来电子自旋方向相反排列时的能量，以致在一个很小的范围（磁畴）内造成电子自旋方向同向排列。“包利不相容原理”决定了每一个能级只能填充两个自旋方向相反的电子，相同自旋方向的电子必须填充到较高能级中去，这将使系统能量增加，导致平行磁矩排列的不稳定。海森堡理论指出，在以上  $\rho$  值的情况下，能带狭窄，能级密度大，因此为了遵从“包利不相容原理”所引起的系统能量的提高不大，以致可以使电子自旋平行排列成为可能。就是因为同向排列的电子自旋磁矩的作用，才导致了磁畴的自发磁化，并达到磁饱和。

具体地说，3d 金属中的自发磁化来源于相邻原子的 3d 电子存在的交换作用；稀土金属的自发磁化来源于局域化的 4f 电子和巡游 6s 电子发生的交换作用，这种交换作用使 6s 电子自旋发生极化，而极化了的 6s 电子自旋又使 4f 电子自旋和相邻原子的 4f 电子自旋间接地耦合在一起，从而产生自发磁化。这就是所谓的间接交换作用（RKKY）理论。对于稀土金属间化合物的自发磁化，也可以用传导电子为媒介而产生的间接交换作用来解释。传导电子使 3d 和 4f 电子磁矩耦合起来，使 3d 金属的自旋磁矩与 4f 金属的自旋磁矩平行（对于轻稀土化合物）和反平行（对于重稀土化合物）



排列，相应地，3d 和 4f 电子磁矩的耦合分别属于铁磁性和反铁磁性耦合。

(3) 技术磁化导致铁磁性材料的磁弹性磁致伸缩 原始状态下的各个磁畴的磁化强度的方向完全无序，在不断增加的外加磁场作用下，磁畴畴壁的移动、磁畴的旋转和磁化强度的增加并达到饱和，这三个过程是铁磁性材料显示磁致伸缩效应的三个主要过程。诱发这三个过程的外加磁场和这三个过程各自的贡献的大小都随材料而不同，而且磁致伸缩的大小与外加预应力的方向和大小有关。

在发生自发磁化时，磁致伸缩主要是体积的变化，而在外加磁场作用下的磁致伸缩则主要是长度的变化。

## 5.2 稀土磁致伸缩材料 (REGMM)

### 5.2.1 REGMM 的发展

1963 年，A. E. Clark 等人发现一些中重稀土金属 (Gd、Tb、Dy、Ho 和 Er) 的单晶在 4.2K 具有巨大的磁致伸缩效应，其中 Tb 和 Dy 的单晶在特定晶体学方向上的磁致伸缩系数最大可达到  $2.36 \times 10^{-2}$  和  $2.2 \times 10^{-2}$ ，为 Fe 和 Ni 的磁致伸缩系数的 1000 倍和 200 倍。但是，因为这些金属的居里温度  $T_c$  太低，没有实际使用价值。

从 1971 年开始，A. E. Clark 等人继续在中重稀土和铁、钴、镍的金属间化合物中寻找  $T_c$  高于室温的 GMM。发现  $REFe_2$  系列 Laves 相化合物不仅磁致伸缩效应十分巨大，而且  $T_c$  高达 500~700K。其中， $TbFe_2$  (Terfenol) 在室温下的磁致伸缩系数最高 (见表 5-3)，其次是  $SmFe_2$ 。但是，前者的磁致伸缩为正，后者的为负。单一的  $REFe_2$  型金属间化合物的磁晶各向异性很大，其中  $TbFe_2$  的最大 (见表 5-4)。

为了得到在低场下磁致伸缩效应很大的材料，只能用磁晶各向异性常数符号相反的两个稀土元素，通过形成赓二元、赓三元化合物的办法，以牺牲部分磁致伸缩特性为代价，降低化合物的磁晶各向异性。经过深入研究，最后确定  $Tb_{0.32 \sim 0.27} Dy_{0.68 \sim 0.73} Fe_{1.9 \sim 1.95}$  合金能够实现磁致伸缩特性和磁晶各向异性常数的最佳配合。





表 5-3 一些稀土金属间化合物在室温下的磁致伸缩系数<sup>[6]</sup>

稀土金属间化合物	$\lambda_s/\times 10^{-6}$	稀土金属间化合物	$\lambda_s/\times 10^{-6}$
Tb <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	-4	ErFe <sub>2</sub>	-299
YCo <sub>3</sub>	0.4	TmFe <sub>2</sub>	-123
TbCo <sub>3</sub>	65	SmFe <sub>3</sub>	-211
Y <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	80	TbFe <sub>3</sub>	693
Pr <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	336	DyFe <sub>3</sub>	352
Tb <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	207	HoFe <sub>3</sub>	57
Dy <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	73	ErFe <sub>3</sub>	-69
Er <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	28	TmFe <sub>3</sub>	-43
70% Tb-Fe	1590	Ho <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	58
YFe <sub>2</sub>	1.7	Er <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	-36
SmFe <sub>2</sub>	-1560	Tm <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	-25
GdFe <sub>2</sub>	39	Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	-63
TbFe <sub>2</sub>	1763	Tb <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> (铸造状态)	131
TbFe <sub>2</sub> (非晶)	308	Tb <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	-14
TbNi <sub>0.4</sub> Fe <sub>1.6</sub>	1151	Dy <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	-60
TbCo <sub>0.4</sub> Fe <sub>1.6</sub>	1487	Ho <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	-160
DyFe <sub>2</sub>	433	Er <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	-55
DyFe <sub>2</sub> (非晶)	38	Tm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	-29
HoFe <sub>2</sub>	80		

表 5-4 REFe<sub>2</sub> 型金属间化合物的磁晶各向异性常数<sup>[6]</sup>

REFe <sub>2</sub>	TbFe <sub>2</sub>	DyFe <sub>2</sub>	HoFe <sub>2</sub>	ErFe <sub>2</sub>	TmFe <sub>2</sub>	Tb <sub>0.27</sub> Dy <sub>0.73</sub> Fe <sub>2</sub>
$K_1/(\times 10^4 \text{J/m}^3)$	-760	210	55~58	-33	-5.3	-6.4

为了实现 Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> 材料的产业化生产，仅仅制备单晶是不够的，还必须制备晶粒取向的多晶材料。对于没有经过定向结晶的多晶材料，由于其中各个晶粒的取向不同，其磁畴的磁化方向也是任意的，因此，必须施加很高的外磁场，方能使各个磁畴的磁化方向转向外场的方向，但与此同时却将产生很大的内应力，影响机电耦合系数的提高。

在 20 世纪 80 年代中期，实现了定向凝固多晶 Tb-Dy-Fe 合金的生产，美国 ETREMA 公司命名它为 Terfenol-D。我国在 1993



年开始研究和进行产品的开发，至今已有五六家公司在生产这类产品。

5.2.2 REGMM 的晶体结构和性能

(1) REFe<sub>2</sub> 化合物的晶体结构 REFe<sub>2</sub> 是具有 MgCu<sub>2</sub> 型结构的 Laves 相化合物，其结构如图 5-4 所示，8 个 REFe<sub>2</sub> 分子组成每一个单胞，其中 8 个稀土原子构成金刚石型的亚点阵，16 个铁原子组成五个四面体亚点阵，两种亚点阵互相穿插组成 MgCu<sub>2</sub> 型结构。

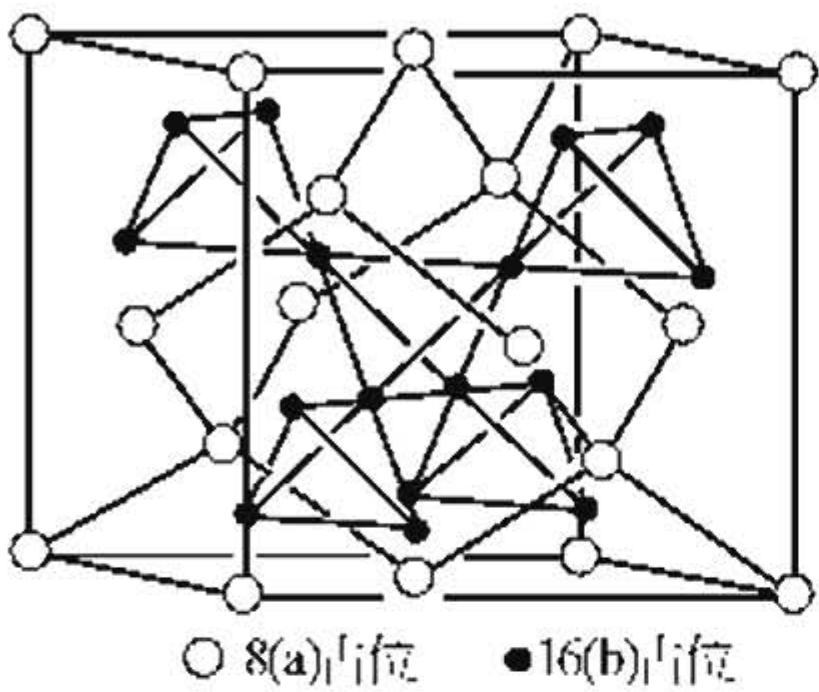


图 5-4 REFe<sub>2</sub> 化合物的

MgCu<sub>2</sub> 型 Laves 相晶体结构

Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> ( $x = 0.27 \sim 0.65$ ) 晶体也具有 MgCu<sub>2</sub> 型 (C15) 立方结构，点阵常数  $a$  变化在 0.7329~0.7331nm 之间。

(2) REFe<sub>2</sub> 化合物的易磁化方向 化合物 GdFe<sub>2</sub>、DyFe<sub>2</sub> 和 HoFe<sub>2</sub> 的易磁化方向为  $\langle 100 \rangle$ ，其他大部分 REFe<sub>2</sub> 化合物的易磁化方向都为  $\langle 111 \rangle$ 。Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> 和 Tb<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> 等三元化合物的易磁化方向随  $x$  的增加而由  $\langle 111 \rangle$  向  $\langle 100 \rangle$  转变，并且随着温度的降低，转变发生的  $x$  值减小。根据用穆斯堡尔谱方法测定的 Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> 的自旋再取向温度的成分关系曲线，Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub> 易磁化方向的转变发生在 240K，Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2</sub> 的转变发生在 285K，在更低的温度下 (23K) 又转变为  $\langle 110 \rangle$  方向<sup>[12]</sup>。

REGMM 易磁化方向在低温下的转变将会影响材料在低温下的使用性能，因此，在设计应用器件时，必须采用该使用温度下所测量的材料参数和性能。或者，改变合金的成分，提高 Tb 的含量，如 Tb<sub>0.35</sub>Dy<sub>0.65</sub>Fe<sub>1.95</sub> 合金可在 223~393K 的温度范围内工作，Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.95</sub> 合金工作温度范围为 273~393K，Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>1.95</sub> 合金就只能在 293~373K 的温度范围内应用。

为了扩大使用温度范围和改善 Tb-Dy-Fe GMM 的韧性，用 Mn，Mn 和 Co，或 Mn 和 Ni 部分置换材料中的 Fe，并改变化合物中的 Tb 和 Dy 的比例，研究了它们在不同温度和 159.16kA/m(2kOe) 磁



场下磁致伸缩应变的变化，对比了它们的韧性。确定：成分为  $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{1.95}$  和  $\text{Tb}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.05})_{1.95}$  的合金有最好的韧性，磁致伸缩应变最大，而且在温度由  $100^{\circ}\text{C}$  降到  $-100^{\circ}\text{C}$  时磁致伸缩应变的变化也较小，分别只下降  $20\%$  和  $30\%$ 。申报专利的合金成分范围为  $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_z$ ，其中： $0.35 \leq x \leq 0.9$ ， $0.001 \leq y \leq 0.6$ ， $1.4 \leq z \leq 2.1$ ； $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}(\text{Fe}_{1-y-w}\text{Mn}_y\text{Co}_w)_z$ ，其中  $0.2 \leq x \leq 0.9$ ， $0.05 \leq y \leq 0.4$ ， $0.05 \leq w \leq 0.1$ ， $1.4 \leq z \leq 2.1$ 。可以认为，这是因为该成分区内的材料自旋再取向的温度低于  $-100^{\circ}\text{C}$ ，因此在温度由  $100^{\circ}\text{C}$  降到  $-100^{\circ}\text{C}$  时，磁致伸缩下降  $<40\%$  [13]。

$\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  单晶的磁致伸缩具有显著的各向异性， $\lambda_{\langle 111 \rangle} = 1640 \times 10^{-6}$ ， $\lambda_{\langle 100 \rangle} \leq 100 \times 10^{-6}$ 。这说明只要制成  $\langle 111 \rangle$  取向的大单晶或者是  $\langle 111 \rangle$  定向凝固的多晶体，就可获得  $\lambda_s$  很高的 GMM。遗憾的是，商品化的  $\langle 111 \rangle$  取向的定向凝固多晶体产品很难得到，大多数的产品都是  $\langle 112 \rangle$  取向的定向凝固晶体。

(3) REGMM 的磁致伸缩特性和“磁致伸缩跳跃效应” 室温下各种多晶  $\text{REFe}_2$  化合物的磁致伸缩 ( $\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ ) 随外加磁场  $H$  变化的曲线如图 5-5。其中， $\lambda_{\parallel}$  和  $\lambda_{\perp}$  分别表示平行和垂直于外加磁场方向的磁致伸缩值。当  $\text{RE} = \text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$  和  $\text{Ho}$  时， $(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})$  为正，表示这些化合物在磁场作用下伸长，而当  $\text{RE} = \text{Sm}$ 、 $\text{Er}$  和  $\text{Tm}$  时， $(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})$  为负，表示这些化合物在磁场作用下收缩。如图中曲线所示，十分明显化合物  $\text{TbFe}_2$ 、 $\text{SmFe}_2$  和  $\text{DyFe}_2$  是最有前途的磁致伸缩材料。其中，尤以  $\text{TbFe}_2$  的磁致伸缩应变最

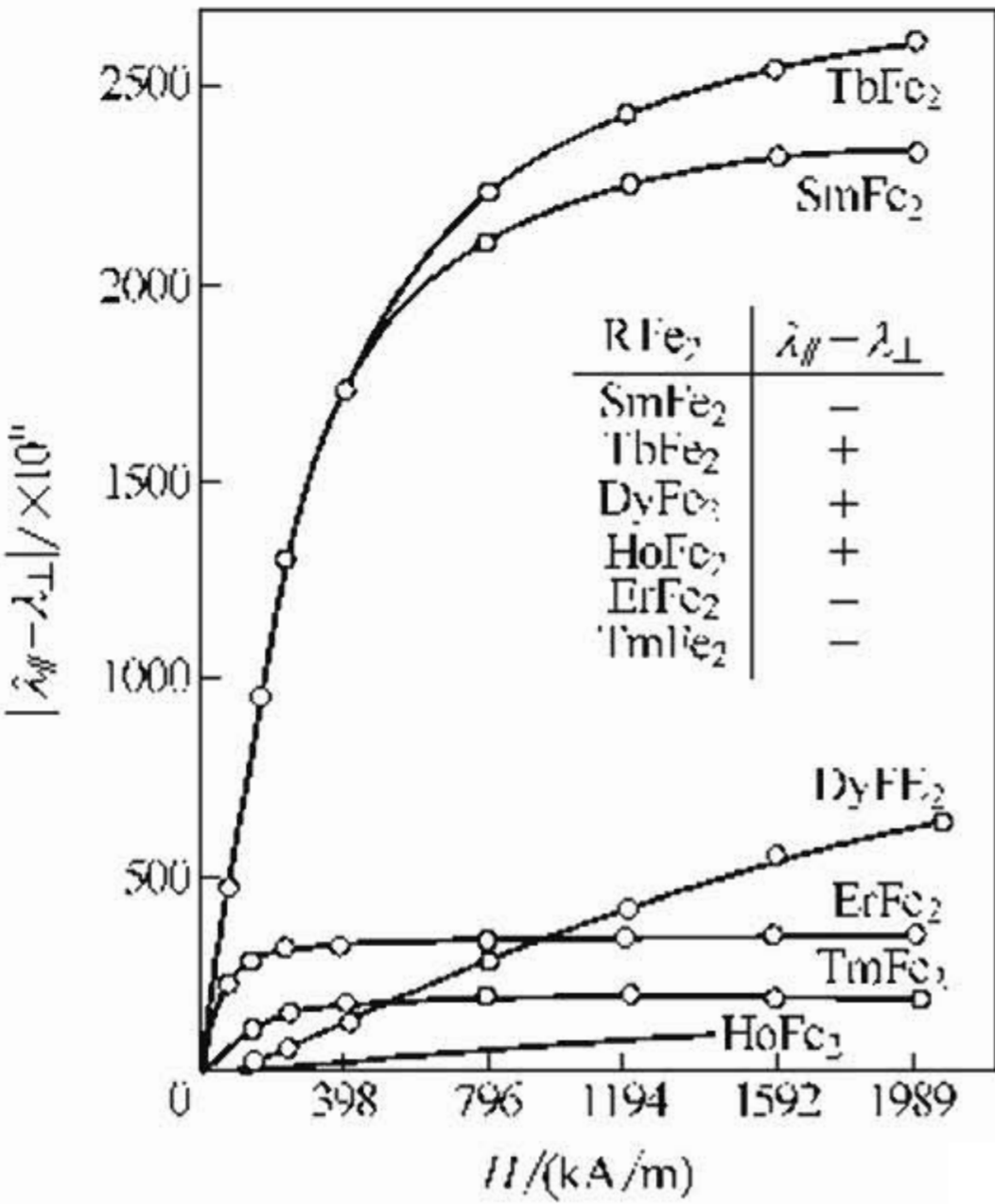


图 5-5 室温下多晶  $\text{REFe}_2$  化合物的磁致伸缩曲线



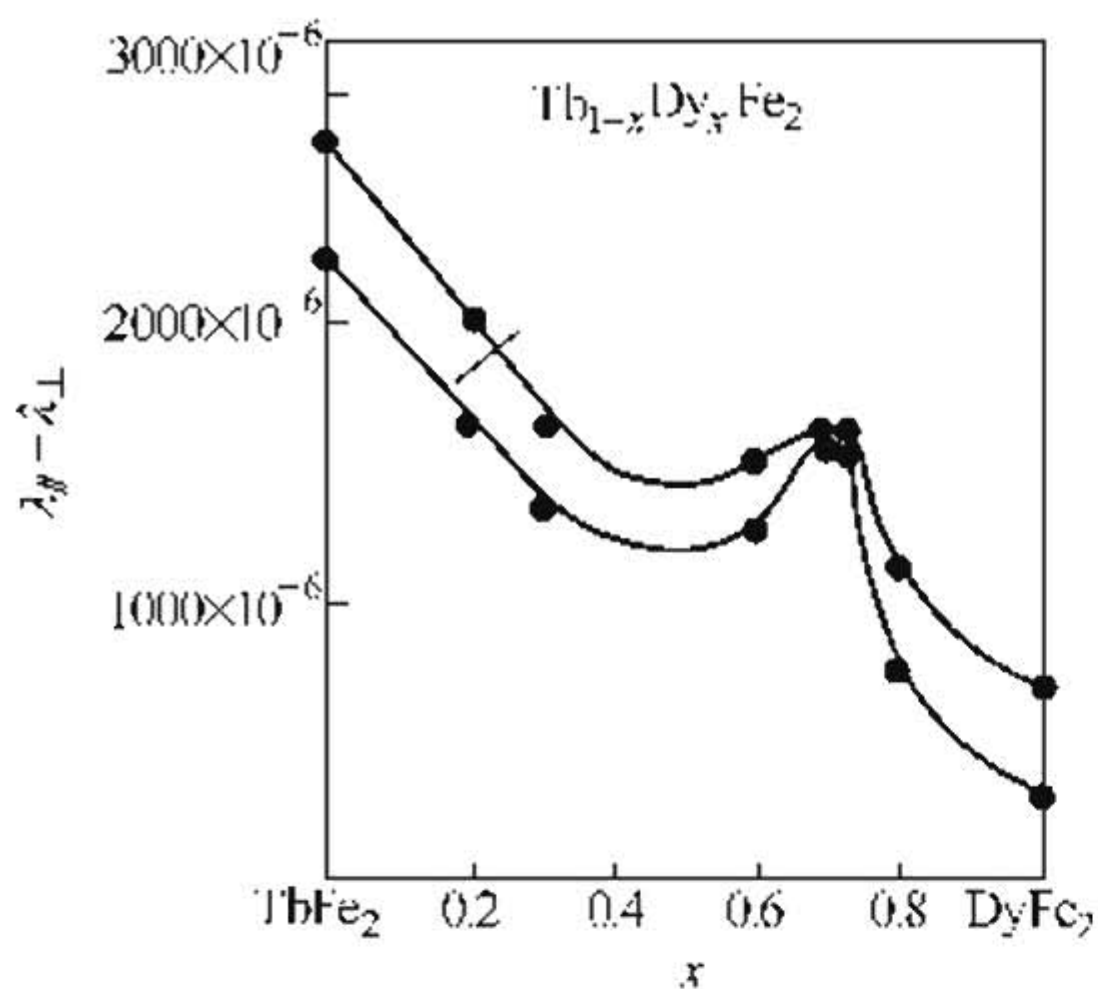


图 5-6 室温下  $\text{TbFe}_2\text{-DyFe}_2$  赧二元系化合物的磁致伸缩曲线  
上面的曲线  $H=1989\text{kA/m}$ ,  
下面的曲线  $H=796\text{kA/m}$

大，甚至在  $1989\text{kA/m}$  的大磁场下都没有达到饱和。

A. E. Clark 等人才研究了  $\text{TbFe}_2\text{-DyFe}_2$  赧二元系相图并测定了室温下  $\text{TbFe}_2\text{-DyFe}_2$  赧二元系化合物的  $(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})$  值 (图 5-6)。由图可见，在成分  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$  附近， $(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})$  有极大值，同时，化合物的磁晶各向异性常数也被降到了适当的水平<sup>[6]</sup>。

图 5-7 和图 5-8 是 Terfenol-D 在施加不同压应力时的

的磁致伸缩曲线，从图中可以看到，预先施加压应力造成磁致伸缩曲线斜率的极大提高，在相同磁场下磁致伸缩应变发生了跳跃式的增长，这种现象被称为“磁致伸缩的压应力效应”，或称“磁致伸缩跳跃效应”。一般认为，此效应的产生与晶体的取向、初始的磁畴结构、预先施加的压应力的大小以及施加外磁场时磁畴磁矩的旋转等因素有关。A. E. Clark 等人在  $[112]$  取向的  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.95}$  样品中和  $[112]$  取向的  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$  孪生单晶中都发现了这样的效应。他们认为，轴向的取向为  $\langle 112 \rangle$  方向的孪生单晶中存在着  $90^\circ$  的磁畴结构，在外磁场为零时，由于压应力的作用，基体相的及孪晶的磁畴磁矩都转向与压应力方向和  $\langle 112 \rangle$  取向垂直的  $[111]$  方向，当施加外磁场时，与  $\langle 112 \rangle$  方向成  $90^\circ$  的磁畴，相对于  $180^\circ$  磁畴而言，它在磁矩转动时所受到的阻力较小，从而基体相和孪晶相的磁矩相继转向  $[112]$  方向，发生了“一致转动”。也就是这种“一致转动”导致了磁致伸缩应变跳跃式的增加<sup>[14]</sup>。可以相信，对孪生单晶中“磁致伸缩跳跃效应”产生机制的分析也同样适用于  $[112]$  取向的定向凝固多晶体。

因此，只要能制成完整的  $\langle 112 \rangle$  或  $\langle 110 \rangle$  取向的样品，或通过其他办法，获得  $90^\circ$  畴的磁畴结构，这种材料在适当的预加压应



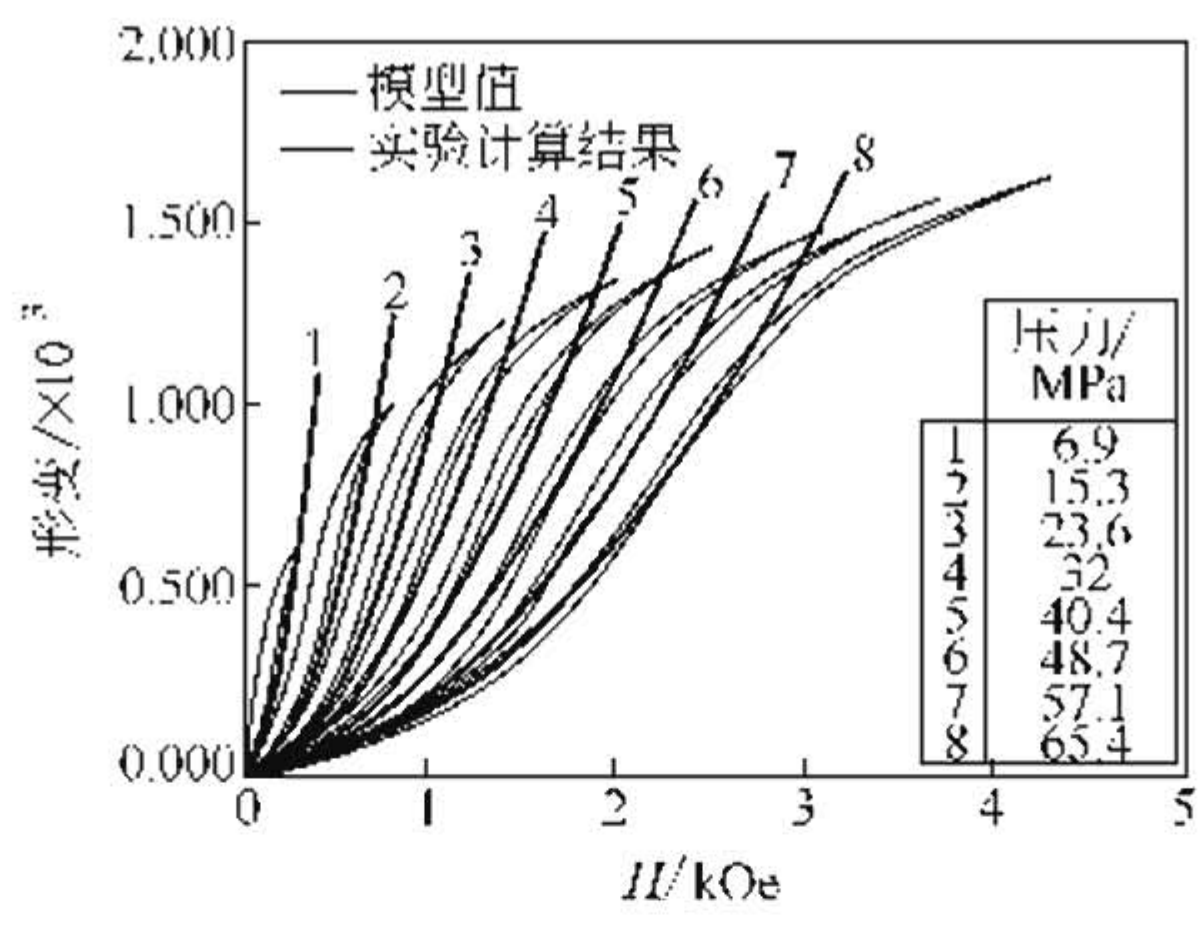


图 5-7 运用方程(5-1) 计算的 Terfenol-D 的应变-磁场关系和实验数据<sup>[3]</sup> 的对比<sup>[18]</sup>

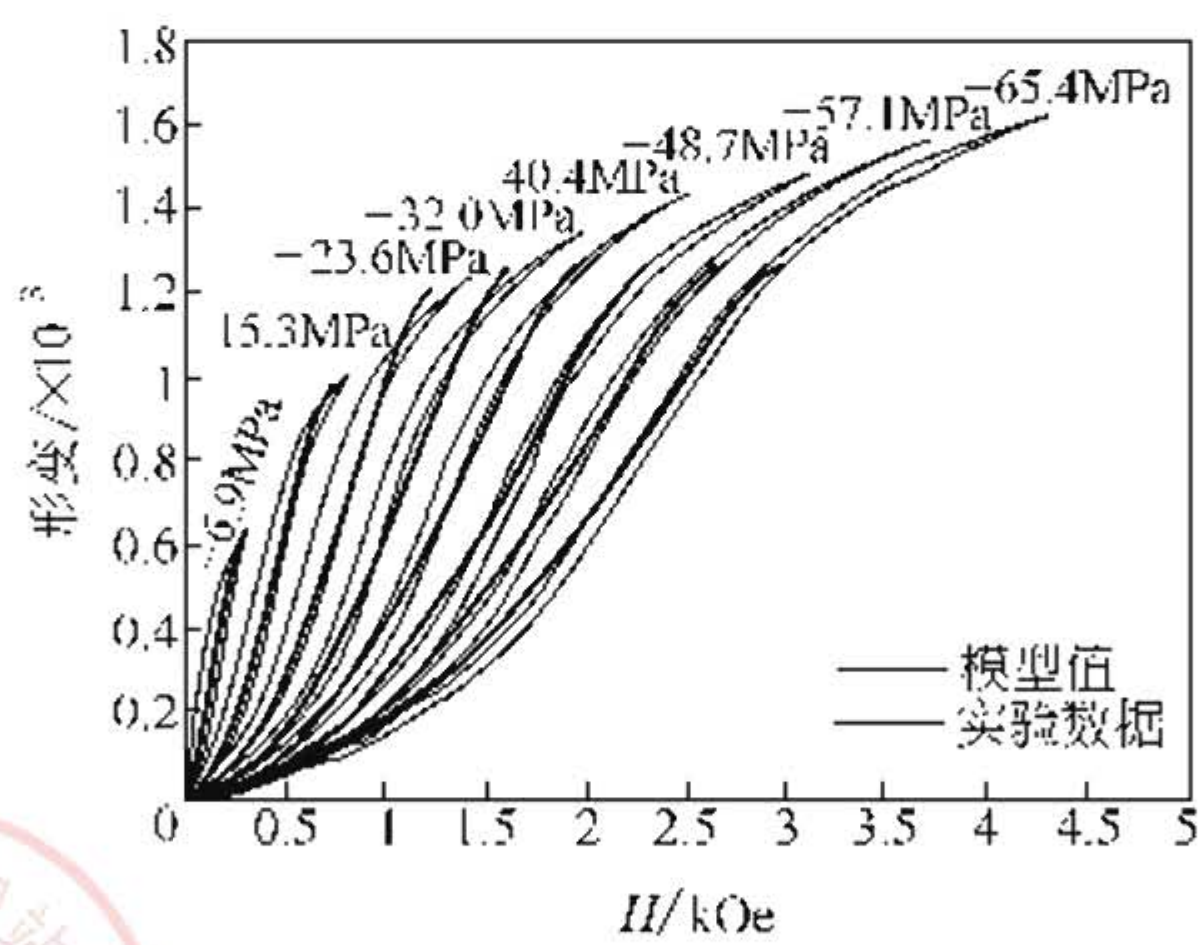


图 5-8 运用方程(5-2) 和式(5-4) 计算的 Terfenol-D 的应变-磁场关系和实验数据<sup>[3]</sup> 的对比<sup>[18]</sup>

力作用下，在低场下就能得到很高的磁致伸缩应变。

(4) GMM、传统磁致伸缩材料和压电陶瓷材料（PZT）性能的对比（见表 5-5）。

(5) Terfenol-D 磁致伸缩响应的非线性基本关系式 Terfenol-D 的磁致伸缩的应力、温度和磁场的非线性基本关系式可以用两种方法推导出来。第一种方法，根据实验数据提出模型进行唯象处理；第二种方法是根据磁畴分布的有关知识提出模型，用微力学进行处理。





表 5-5 GMM 与传统磁致伸缩材料、压电陶瓷材料性能的对比<sup>[15]</sup>

特 性	Terfenol-D	退火镍 (纯度>98%)	压电陶瓷 I 号 (钛酸钡)	压电陶瓷 II 号 (钛酸盐-铝锆酸盐)
密度( $\rho$ )/(g/cm <sup>3</sup> )	9.15~9.25	8.9	5.6	7.4
弹性模量/GPa	26.5	206	113	110
声速( $C^H$ )/(m/s)	1690	4900	4250	3120
声速( $C^S$ )/(m/s)	2450			
抗拉强度( $\sigma_b$ )/MPa	28		55	76
抗压强度/MPa	700			
热膨胀系数( $H=0$ )/(10 <sup>-6</sup> /°C)	12	12.9		2.9
电阻率/ $\Omega \cdot m$	$6 \times 10^{-6}$	$6.7 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^8$	$1 \times 10^8$
居里点( $T_c$ )/°C	387	354	125	300
(磁致)伸缩应变/ $\times 10^{-6}$	1500~2000	-33	80	400
机电耦合系数( $k_{33}$ )	0.72	0.16~0.25	0.45	0.68
磁导率( $\mu_r^T$ )	9.3	60	1300	1300
磁导率( $\mu_r^0$ )	4.5		1040	690
比声阻抗( $\rho_c^H$ ) /( $\times 10^{-3} J/m^2$ )	(1.57~2.27) $\times 10^7$			
能量密度/(J/m <sup>3</sup> )	(1.4~1.50) $\times 10^4$	36	960	960

注： $H=0$  表示开路状态； $H$  为磁场； $T$  为机械应力，对于无应力的试样  $T=0$ ； $S$  代表机械应变，对于夹紧的试样  $S=0$ 。

Carman 和 Mitrovic 把应力、温度和磁场强度当作独立变量，就 Terfenol-D 的磁致伸缩响应的构成提出了第一个模型<sup>[16]</sup>。他们从一个展开为泰劳级数的自由能函数，推导出了下面的关系式。

$$\begin{aligned} B_m &= H_n \mu_{nm}^{\sigma T} + \Delta T P_m^{\sigma} + \sigma_{ij} H_n Q_{kl nm}^T + \Delta T \sigma_{ij} H_n \alpha_{ijnm} + \frac{1}{2} \sigma_{ij} \sigma_{kl} H_n S_{ijkl nm}^T \\ \epsilon_{kl} &= \sigma_{ij} S_{ijkl}^{TH} + \Delta T \alpha_{kl}^H + \frac{1}{2} H_n H_m Q_{kl nm}^T + \\ &\quad \frac{1}{2} H_n H_p \sigma_{ij} S_{klij np}^T + \frac{1}{2} H_m H_m \Delta T \alpha_{kl nm} \end{aligned} \tag{5-1}$$



式中  $B$ ——磁通量；  
 $H$ ——磁场强度；  
 $T$ ——温度；  
 $\epsilon$ ——应变；  
 $\sigma$ ——应力；  
 $\mu$ ——磁导率；  
 $P$ ——热-磁系数；  
 $Q$ ——磁致伸缩；  
 $\alpha$ ——膨胀系数；  
 $S$ ——和柔度相关的项。

$S$  的高阶张量的值代表磁-力学效应，高阶的  $\alpha$  是磁-热交互作用系数。常数的上标的符号表示在每个常数测定时的物理条件，如，温度，应力和磁场。由方程(5-1) 可以得到大预应力下所有磁畴同向排列时的磁致伸缩响应的合理结果，但是，它不能提供材料达到磁饱和时的信息。

实验结果表明，材料的磁化强度-应变响应之间关系和应力的大小无关。由此，Dasgupta 和 Kannon 又提出了另一个近似得更好的磁致伸缩响应的基本关系式<sup>[17]</sup>。

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= S_{ijkl}^{M,T} \sigma_{kl} + Q_{ijkl}^T M_k M_l + \alpha_{ij}^M \Delta T \\ H_k &= -2Q_{ijkl}^T + \frac{M_k}{k |M|} \arctan \left[ h \frac{|M|}{M_s} \right] + P_k^\sigma \Delta T \end{aligned} \tag{5-2}$$

式中  $k$ ——常数；  
 $M$ ——磁化强度；  
 $M_s$ ——饱和磁化强度。

式(5-2) 中的未知常数的数目比式(5-1) 中的少得多，而且用它进行计算的结果和实验数据也符合得很好，因此，这个基本关系式比式(5-1) 更好。方程(5-1) 和方程(5-2) 都能合理地给出大预应力下材料的响应，但是，又同样都不能精确预测低应力下的结果。在讨论这个问题时，如果说受到足够大预应力的多晶体可以用一个均匀的单畴状态来恰当地表征的话，那么，在低应力的情况下用多畴的模型来处理应该也是恰当的。实际上，不管是用哪一个方



程，方程(5-1) 或方程(5-2) 都能够模拟和求得单畴结构的磁致伸缩响应。进一步可以假设，多畴结构中的每一个磁畴都能被当作单畴结构来处理。因此，用处理单畴结构的方程，加上介质中有关磁畴取向的知识，把多畴结构看成一个均匀介质，并将应变和磁场强度对结构进行体积平均，这样，可以得到数学表达式(5-3)。

$$\begin{aligned} \int_{vol} \epsilon_{ij} dV &= \sum_{domains} \int_{vol} a_{im} a_{jn} \epsilon_{mn}^{90domian} dv \\ \int_{vol} H_i dV &= \sum_{domains} \int_{vol} a_{mi} H_m^{90domian} dv \end{aligned} \quad (5-3)$$

式中  $a$ ——每种磁畴结构的变换矩阵。

变量  $\epsilon_{mn}^{90domian}$  和  $H_m^{90domian}$  是用方程(5-2) 或方程(5-1) 针对预应力足够大的块状材料计算得到的。

假设取向分散的磁畴可以看成是两种不同取向的磁畴，一种是取向与应力的方向平行的磁畴，另一种是垂直的磁畴，那么，方程(5-3) 还可以进一步得到简化。

$$\begin{aligned} \int_{vol} \epsilon_{ij} dV &= \int_{vol} \epsilon_{ij}^{90domian} dv^{90} + \int_{vol} a_{im} a_{jn} \epsilon_{mn}^{90domian} dv^0 \\ \int_{vol} H_i dV &= \int_{vol} H_i^{90domian} dv^{90} + \int_{vol} a_{im} H_m^{90domian} dv^0 \end{aligned} \quad (5-4)$$

对于一个二维空间的情况，变换矩阵可以取以下形式：

$$[a] = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5-5)$$

图 5-7 是 Moffett 等测定的实验数据<sup>[3]</sup> 和用方程(5-1) 计算的 Terfenol-D 材料的应变-磁场强度曲线<sup>[18]</sup>。计算所用的常数取自文献 [16]。图中的八条曲线对应着施加在材料上的不同预应力水平。图中的 4 号到 8 号曲线需要采用同一组系数，1 号到 3 号曲线需要采用不同的另一组系数。这说明，在低预应力水平下发生了一些在唯象模型中没有加以考虑的物理现象。进一步可以看到，纵然基本关系式计算的结果和实验数据符合得比较好，但是，磁场不管多大，计算结果中都不能反映磁饱和对磁致伸缩的影响。在用方程



(5-2) 计算时, Duenas 等人试图考虑磁饱和对磁致伸缩响应的影响, 但是, 结果和方程(5-1) 一样, 不论预应力是大是小, 都不能精确地预测材料的响应。最后, 他们用方程(5-2) 和方程(5-4) 来预测材料的响应, 这才得到了满意的结果 (图 5-8)。

在用方程(5-2) 计算不同预应力下应变对磁场的关系时, 材料的性能  $K$ ,  $Q$  和  $M_s$  的选取是关键。计算中采用  $K=0.0001\text{A/m}$ ,  $Q=0.002/\text{T}^2$  和  $M_s=0.8\text{T}$ 。根据实验数据推得下面的双曲函数, 将磁畴的分布近似地表示为预应力的函数。

$$v_f^{90\text{domian}} = \tanh(\sigma/k_1) \tag{5-6}$$

式中  $\sigma$ ——预应力;

$k_1$ ——实验确定的常数, 在上述的计算中, 取  $13\text{MPa}$ 。计算结果是十分令人鼓舞的, 在一个很宽的应力范围内, 用这么一个简单的关系式就可以得到符合得很好的结果, 并且还考虑了磁饱和时的情况。

### 5.2.3 Tb-Dy-Fe 磁致伸缩材料的制备

(1) Tb-Dy-Fe 三元系部分相图和合金成分的选择 图 5-9 为 Tb-Dy-Fe 三元系部分相图的  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{-Fe}_2$  ( $62\% \sim 73\%$ ) (原子比例) 截面<sup>[19]</sup>。由图可见, 是在  $1230^\circ\text{C}$  发生的包晶反应生成了 Laves 相, Laves 相的单向区十分狭窄, 而且严重偏离 (1:2) 的化学计量比。当从高温冷却成分为  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  的熔体时, 首先形成的是  $\text{REFe}_3$  相, 然后才发生包晶反应, 生成  $\text{REFe}_2$  相。 $\text{REFe}_3$  相的出现存在, 不论是它以树枝晶的形态存在, 还是以细小弥散的魏氏组织沉淀析出, 显然都有损于材料的磁致伸缩特性。而且,  $\text{REFe}_3$  相一旦形成, 很难溶解。因此, 最好的办法就是提高合金熔体中的稀土含量, 使按原子百分数计算的 RE 对 Fe 的比值  $>1/2$ , 以避免  $\text{REFe}_3$  相的形成。

当合金熔体的成分偏离化学计量比并大于  $1/2$  时, 合金熔体冷却时首先进入的是液相 + Laves 相两相区, 液相在  $892^\circ\text{C}$  发生共晶反应, 生成稀土金属相和 Laves 相。共晶组织中的稀土金属相绝大部分分布在晶界。因此, 通常 Tb-Dy-Fe 合金在定向凝固之后, 必须在  $892^\circ\text{C}$  以上温度下进行较长时间的均匀化处理。一方面可以保



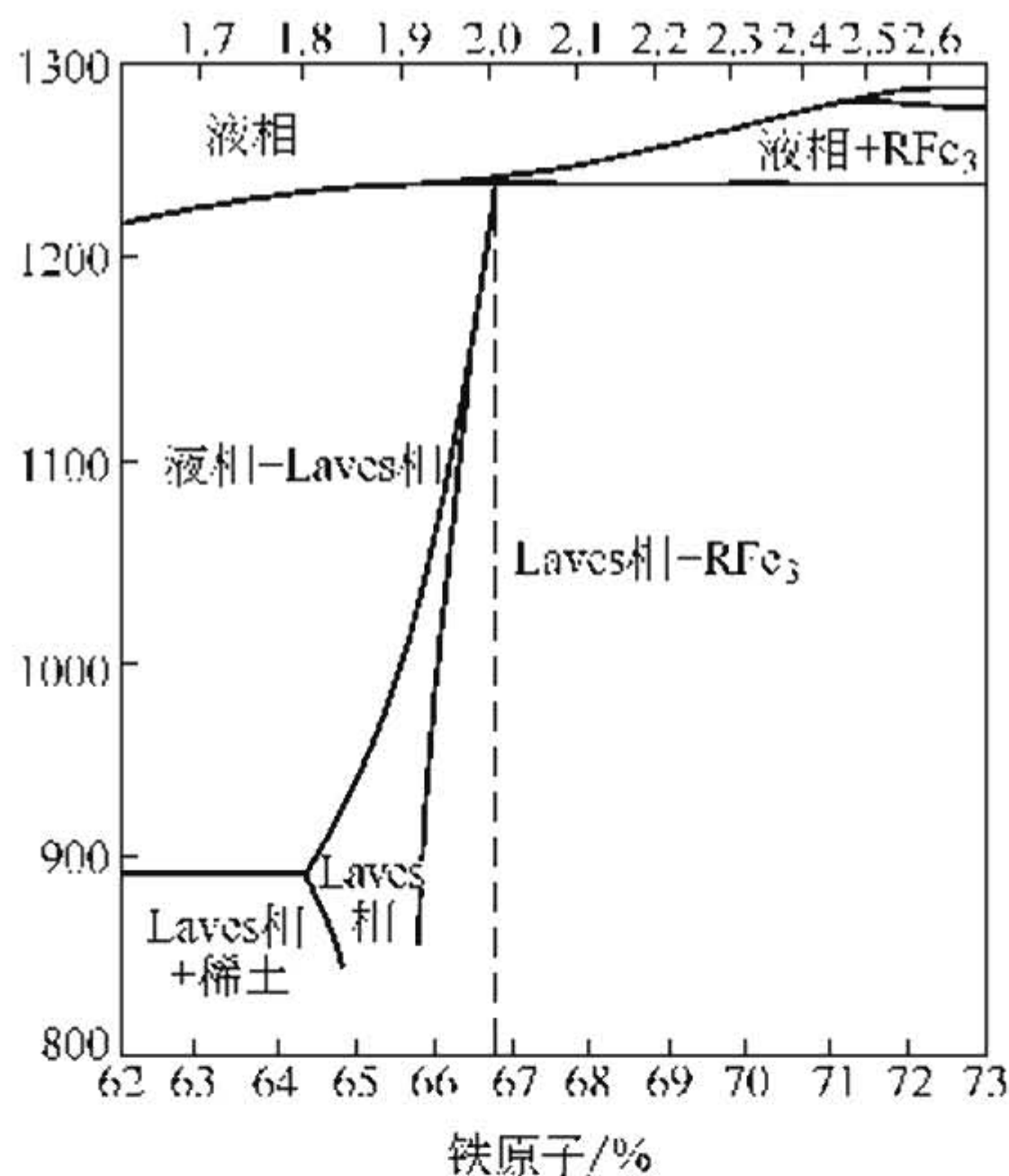


图 5-9 Tb-Dy-Fe 三元系部分相图的截面<sup>[19]</sup>

证有尽可能多的稀土元素溶入 Laves 相，使 Laves 相中稀土的含量接近于它在均匀化温度下的最高溶解度，而且使该相中的成分均匀，消除定向凝固过程中产生的内应力和晶体不完整性，从而使材料得到最佳的磁致伸缩特性。当然，稀土相的存在对抑制 Tb-Dy-Fe 合金的脆性、提高其抗压强度也有一定的作用。因此，在设计合金成分配比时，通常将 Fe 的比值设定在 1.92~1.95 之间。

(2)  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$  单晶的制备  $[111]$  取向的 Terfenol ( $\text{TbFe}_2$ ) 单晶能产生非常大的磁致伸缩应变，在室温下应变高达  $3600\text{mm/km}^{[6]}$ 。 $[111]$  取向的 Terfenol-D ( $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ ) 单晶的理论磁致伸缩应变约为  $2400 \times 10^{-6}$ ，大大高于市售的 Terfenol-D 产品  $1500 \times 10^{-6}$  的水平。文献  $[20]$  报道，人们已经制备成了 Terfenol-D 单晶，并且在改变预加压应力和磁场的同时测定了单晶的磁致伸缩应变，在预加压应力为  $21\text{MPa}$  时，只需要施加  $100\text{kA/m}$  ( $1.2\text{kOe}$ ) 的外磁场，磁致伸缩应变可以达到  $2300 \times 10^{-6}$ ，证明了理论的预测。

自从 Terfenol-D 被研究开发成功之后，十余年来，很多人采



用各种生长单晶的办法，如 Bridgman 法、悬浮区熔法和 Czochralski 法等，试图生长  $\langle 111 \rangle$  取向的单晶，但是全都没有成功。Verhoeven 等人采用悬浮区熔法只得到了  $[112]$  取向的单晶<sup>[21]</sup>，这种单晶一般都是孪生单晶，它的  $\langle 112 \rangle$  方向平行于晶体的生长轴，孪晶界垂直于晶体的  $\langle 111 \rangle$  方向。晶体经常整个的是一个片状孪晶，孪晶的平面和晶面  $\{111\}$  相平行。可以相信，这样的  $\langle 112 \rangle$  孪晶的生长是由树枝晶引起的。

1995 年，中国科学院物理所的吴光衡等采用感应加热磁悬浮冷坩埚 Czochralski 技术，在单晶生长过程中，采用了高的温度梯度 ( $110 \sim 140^\circ\text{C}/\text{cm}$ ) 和强烈的电磁搅拌，克服了在非化学计量比生长环境中的成分过冷，生长了直径  $6 \sim 12\text{mm}$  和长  $80\text{mm}$  的  $\langle 111 \rangle$  取向的  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$  无孪晶的单晶<sup>[22]</sup>。他们发现，晶体的不稳定生长是以往出现树枝晶，并导致生长  $\langle 111 \rangle$  单晶失败的原因。他们确定了最佳的生长工艺，可以避免引起晶体不稳定生长的成分过冷现象。

### (3) REGMM 的工业化生产

① 定向凝固 Tb-Dy-Fe 多晶材料的轴向择优取向 REGMM 通常采用 Czochralski 法、垂直悬浮区熔法、Bridgman 法、区熔定向凝固法，坩埚沉降法、粉末冶金和快淬-取向黏结等方法来生产。除后面两种方法外，几乎都是为待凝固的熔体设定一个单向冷却凝固的温度梯度，以便使晶体向单方向生长成柱状晶，从而获得单一取向的产品。

最常见的区熔定向凝固的 Terfenol-D 材料都是  $\langle 112 \rangle$  轴向择优取向的多晶体<sup>[21]</sup>，在这样的多晶体中，Laves 相总是以树枝状薄片晶体的形式出现，在同一个树枝薄片晶体内含有数个  $\{111\}$  系的孪晶，孪晶界与  $\{111\}$  面平行，孪晶和基体相晶体的生长方向皆为  $\langle 112 \rangle$  方向。因此，具有  $\langle 112 \rangle$  轴向择优取向的多晶体实际上都是孪生多晶体。用区熔定向凝固法，改变和调整晶体生长条件，如温度梯度和晶体生长速度等，也可以制成  $\langle 110 \rangle$  取向、或  $\langle 112 \rangle$  取向、或  $\langle 113 \rangle$  取向、或  $\langle 110 \rangle + \langle 112 \rangle + \langle 113 \rangle$  混合取向的棒状产品。然而，这些具有不同择优取向的多晶体产品的磁



表 5-6 <110> 和 <112> 轴向择优取向 Tb-Dy-Fe 多晶体的  
磁致伸缩性能的对比<sup>[23]</sup>

轴向择优取向类型	预压应力	$\lambda_{//}(H=40\text{kA/m})$	$\lambda_{//}(H=80\text{kA/m})$	$d_{33}/\text{Oe}$	$H_{33}/(\text{kA/m})$
<110>	0MPa	$950\times 10^{-6}$	$1170\times 10^{-6}$	2.25	19.58
	5MPa	$1300\times 10^{-6}$	$1550\times 10^{-6}$	3.10	19.59
	10MPa	$1400\times 10^{-6}$	$1900\times 10^{-6}$	3.40	23.95
<112>	7MPa	$1200\times 10^{-6}$	$1490\times 10^{-6}$		

致伸缩应变差别不是很大（表 5-6）。

Jiang 等人<sup>[24]</sup>研究了定向凝固 Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.95</sub> 晶体中择优取向的形成机制和条件。指出，对于直径 8mm、长 120mm 的样品，当温度梯度为 700K/cm 时，晶体生长速度  $v<6\text{mm/min}$  时，晶体有 <110> 择优取向； $8\text{mm/min}<v<12\text{mm/min}$  时，为 <112>；大于 15mm/min 时 <112> 取向度下降； $v\approx 8\text{mm/min}$  时，显示有 <113> 择优取向。他们用透射电镜研究了这些择优取向的形成机制，结果表明，<110> 织构起源于两个 {111} 孪晶系统；<112> 织构起源于单个的 {111} 孪生系统；孪生位移则构成了 <113> 织构。

② Tb-Dy-Fe 定向凝固晶体的生产工艺 目前国内 REGMM 的生产主要采用区熔定向凝固法和坩埚沉降法。虽然我国产品的最高水平可以与美国产品媲美。但是，整体水平最大的缺点是性能稳定性和均匀性较差，只能用于对产品一致性要求不高的一些器件，如声呐换能器的发射器探头、宽频带扬声器、震动器等；在对产品一致性要求较高的场合，如磁致伸缩-压电陶瓷复合磁场传感器、柴油发动机的电喷阀、机器人、智能机电产品等要求定量控制的场合，我国的产品大都无法满足要求。

纵观我国研究和生产 REGMM 的历史，如果采用非高纯原料，产品的性能和质量总是很差。组织疏松，表面出现麻点，甚至引起粉化。因此，生产前原料必须进行杂质含量、成分和气体的分析，并进行必要的氢气还原处理、烘烤和真空处理，以驱除原料所吸附的有害气体。

母合金的熔炼必须在高真空和高纯氩气保护下进行，同时应避



免坩埚材料的污染。最好采用真空悬浮熔炼技术或在半悬浮熔炼的凝壳炉中熔炼母合金。后者必须装备机械手，用于多道熔炼工序之间的翻料，保证母合金成分的均匀性。

真空浇注用于定向区熔加工的合金棒坯，合理地设计用于浇注棒坯的模具，控制合金熔体的浇铸温度，尽量减少合金棒坯内存在的空洞、气泡和缩孔等宏观铸造缺陷。

a. 真空定向凝固工艺是获得高性能产品的关键 对比区熔定向凝固法和坩埚沉降法，前者由于可以通过不断地调节感应线圈的移动速度来调节合金熔融区的移动速度，并与当时的实际温度梯度相匹配，同时，由于合金熔融区较窄，定向晶体内的成分均匀性只与铸态合金棒坯中的成分均匀性有关，产品性能可以得到保证，但是生产效率太低。坩埚沉降法可以实现大直径产品的生产，并可使熔炼母合金工序和定向凝固工序连续地进行，大大提高了生产效率。但是，这种工艺无法保证产品上下成分的均匀性。特别是，在包晶反应或共晶反应过程中，合金熔体与晶体的界面附近，由于各个合金元素在处于平衡状态的液相和固相中有着不同的分布系数，因此合金熔体的成分不断地发生变化，造成产品在长度方向上成分的很大的差异，从而造成产品性能的巨大波动。有时，在同一根定向凝固的产品上，测出的磁致伸缩应变最低值只有最高值的一半。

为了集两种方法之优点，克服各自的缺点，可以采用区熔定向凝固法中所采用的合金棒坯和扁的平面高频线圈，确保有比较窄的合金熔区，改移动区熔线圈为移动合金棒坯，采用坩埚沉降法的冷却系统，为熔体定向凝固建立不变的最佳的温度梯度。这样，既可以保证产品上下成分的均匀性，又可以保证液固界面处的温度梯度始终保持不变，可以生产大尺寸、性能优良、均匀的 GMM 产品。

b. 真空高温均匀化处理和磁场热处理 通常所采用的真空高温均匀化处理可以消除定向凝固过程中晶体内产生的很大的内应力，改善〈112〉取向柱状晶体的完整性，溶解 1：2 相以外的第二相，可提高定向凝固晶体的磁致伸缩性能 10%~20%。处理温度：950~1050℃，时间：3~5h。

J. D. Verhoeven 等人将试样在先抽真空、后充氩气的石英管中



加热至高温，保温一定时间后，然后冷却到室温。加热温度  $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，保温时间  $20\sim 30\text{min}$ 。多晶样品经过  $950^{\circ}\text{C}$  保温  $1\text{h}$  的处理后，在压应力下对  $198.94\text{kA/m}$  磁场的磁致伸缩响应，由热处理前的  $1600\times 10^{-6}$ ，提高到  $1765\times 10^{-6}$ ，提高了  $10\%$  [25]。

他们还用磁场热处理的方法提高材料的磁致伸缩性能。将定向凝固处理后的合金棒加热至高于居里温度，即  $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，在此温度下对合金棒定向施加磁场并保持到合金棒冷却至居里温度以下。在定向凝固处理后的合金棒中，是纵向排列着的孪生单晶，其孪晶界一般垂直于晶体的横向  $\langle 111 \rangle$  方向。磁场的方向则垂直于合金棒的轴向。通过磁场热处理，合金棒的磁致伸缩应变有很大的提高，不论是否预先施加压应力，效果都很显著。在文献 [26] 所举的实例中， $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.9}$  合金棒在悬浮区熔和定向凝固后，形成了直径  $6\text{mm}$ 、长  $5\text{cm}$  的贯穿整个样品长度的孪生单晶，它的  $\langle 112 \rangle$  方向平行于合金棒的轴。试样在抽真空、充氩气的石英管中加热至  $950^{\circ}\text{C}$ ，并保持  $1\text{h}$ ，然后空冷，在施加和不施加压应力的情况下测定了未经磁场热处理的试样的磁致伸缩响应。重新加热此样品到  $450^{\circ}\text{C}$ ，在垂直样品轴的方向上，也就是在样品的  $\langle 111 \rangle$  方向上，施加  $736.09\text{kA/m}$  的磁场，并在保持磁场不变的情况下，在炉中冷却样品直至室温。经此处理后，对于预先不施加压应力的样品，在  $198.94\text{kA/m}$  磁场下的磁致伸缩由  $860\times 10^{-6}$  增加到  $1945\times 10^{-6}$ 。对于施加应力的，则由  $1940\times 10^{-6}$  增加到  $2006\times 10^{-6}$ 。可以相信，磁场热处理对经定向区熔凝固处理的多晶样品也会有同样的效果。

(4) 高频电流激发的换能器中使用的 Terfenol 合金薄带 设计使用 REGMM 的换能器时，遇到的最大困难是如何减少和消除涡流的损耗。为了解决这个难题，必须将材料加工成薄片，但是这又将增加生产加工的负担，并且加工成本很高。因为生产 Terfenol 合金薄片有相当的难度，因此实际应用产品所用的激发电流的频带上限只有约  $10\text{kHz}$ 。突破这个上限的方法只有一个，那就是采用合金熔体快淬法，生产有高的磁-力学耦合系数的非晶的合金薄带 [27]，但是，这些样品中经常含有一些玻璃化形成元素，如硼和



硅。最近,通过高速溅射和快速凝固的方法已经成功地制成了磁致伸缩 Terfenol 非晶合金<sup>[28]</sup>。可以期望,这些合金通过适当的热处理可以转变为具有低能量立方 Laves 相晶体结构的 Terfenol 合金。现在应该努力致力于快淬 Terfenol 非晶合金的制造和生产,试验确定温度梯度、压力和冷却辊的转速等有关的合金熔体快淬冷却参数,在应力和磁场作用下对这些非晶材料进行热处理,使它们转变成取向和晶粒尺寸合适的 Terfenol 化合物晶体。为了得到高磁致伸缩应变特性的块状样品,还必须配备独特的实验仪器,测定饱和磁致伸缩应变、耦合因子和弹性模量等。用这样的方法制成的合金可以作为频率高达 500kHz 的换能器的理想动作器/传感器元件<sup>[5]</sup>。

#### 5.2.4 Terfenol-D 复合材料

Terfenol-D 材料除了有涡流损耗大的缺点以外,断裂韧性低是它的另一缺点。采用类似制备 1-3 颗粒压电材料的方法<sup>[29]</sup>,利用磁场下迁移的原理将铁磁性颗粒在环氧树脂之中以类似的 1-3 构型排列起来。制成新型主动发射材料 1-3 磁致伸缩复合材料。这种材料有高的断裂韧性并且容易制造。但是有关它的磁-力学响应的数据公开发表的不多。Bi 和 Anjanappa 进行的磁致伸缩复合材料微型动作器的主动减振研究表明,在小尺寸的器件内,材料的性能有可能得到提高<sup>[30]</sup>。Robert 等人在论文“耦合磁致伸缩材料系统非线性行为的理论分析和实验研究”中讨论了这个工艺的潜在优势<sup>[28]</sup>,例如,不再需要施加预应力等。Sandlund 等人对 1-3 磁致伸缩复合材料做了更加细致的工作,研究了这个材料的磁致伸缩,弹性模量和机电耦合系数并表明,这个材料就其位移输出而言可以和整体 Terfenol-D 材料相匹敌<sup>[31]</sup>。

(1) 制造方法<sup>[18]</sup> 在树脂系统中悬浮着的 Terfenol-D 颗粒在外加磁场的作用下取向,固化后即成 1-3 Terfenol-D 复合材料。Duenas 等人选用两种尺寸的 Terfenol-D 颗粒进行研究,一种颗粒尺寸小于  $38\mu\text{m}$ ,另一种小于  $300\mu\text{m}$ 。对颗粒形状没有什么要求,既不一定要椭圆形,又不一定要圆柱形。通过筛分得到所要的尺寸。颗粒一旦制成,立即混入到树脂之中。加磁场固化,颗粒自然地找到由它自身晶体结构和形状决定的取向,并沿着磁力线的方向



排列，形成宏观颗粒链。颗粒链形成和分布的情况取决于磁场大小和树脂黏度大小两者的平衡。

试用了 7 种性质互不相同的树脂，热膨胀系数 (CTE)：(30~50)×10<sup>-6</sup>/℃，弹性模量值 0.5~3GPa，黏度：60~10000mPa·s，对比了这些树脂所做的复合材料的应变响应。表明，低黏度树脂系统的复合材料因为空洞较少而有更大的位移输出。在 Ciba-Geigy's 变性双酚 A 环氧树脂和 Polyscience's Spurr 环氧树脂两种低黏度树脂中，Spurr 树脂又较好，因为它的弹性模量相当高，达到 3GPa，比 Ciba-Geigy's 变性双酚 A 环氧树脂的 0.5GPa 要高很多。所以最好用这种树脂制备动作器用的复合材料。

他们还选取四种颗粒体积分数 (10%、20%、30% 和 40%)，研究了颗粒体积分数对复合材料磁致伸缩响应的影响。

将 Terfenol-D 颗粒和树脂混合约 15min，倒入有机玻璃模具中，抽真空 2h，去除混料时带进去的气体，加磁场取向，并在 100℃ 的真空炉中固化 8h，制成 1-3 复合材料。

(2) 1-3 磁致伸缩复合材料的磁致伸缩应变特性

① 1-3 复合材料磁致伸缩响应的理论预测

a. 磁致伸缩复合材料的微力学模型 Carman 等人提出了一个同心的圆柱体模型来模拟 1-3 磁致伸缩复合材料<sup>[32]</sup>。这个模型的基本假设之一是：把取向排列着的颗粒看作是一根连续的纤维。此外，假设颗粒是完好地和树脂结合在一起的，复合材料的组合体相当于一个晶体位向和圆柱体的轴向相同的对称晶体，并认为在组合体内的各点上，磁/热场不变。这样可以得到在柱坐标中的一组平衡方程：

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_{r\theta}}{r \partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{rr} \sigma_{\theta\theta}}{r} = 0$$
$$\frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{r \partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{\theta z}}{\partial z} + \frac{2 \sigma_{r\theta}}{r} = 0$$
$$\frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_{\theta z}}{r \partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{rz}}{r} = 0$$
$$\frac{\partial B_r}{\partial r} + \frac{\partial B_\theta}{r \partial \theta} + \frac{B_r}{r} + \frac{\partial B_z}{\partial z} = 0$$

(5-7)



若假设组合体内各点的磁场不变，最后一个方程可以略去。这时，方程组就简化为只和外加磁场相关的刚性问题。将基本方程(5-1)或方程(5-2)中的应变位移代入平衡方程组(5-7)，得到三个偏微分方程，其中包含着三个位移未知数。先解出复合材料组合体的这些偏微分方程的通解，加上适当的边界条件，可以逐点地计算出树脂和颗粒组合体内部各点的应力、应变、磁场强度和磁通量。为了计算磁致伸缩复合材料实际的有效性能，还需要在整个组合体内进行体积的平均，并和均匀的材料进行对比。

b. 1-3 复合材料磁致伸缩响应的预测 运用基本关系式方程(5-2)和微力学方程(5-4)，可以预测 1-3 复合材料的磁致伸缩响应。计算中所用的 Terfenol-D 和树脂系统的各向同性刚性数据分别为  $E^{\text{Terfenol-D}} = 30\text{GPa}$  和  $E^{\text{epoxy}} = 3\text{GPa}$ ，而  $\nu = 0.3$ 。

图 5-10(a) 表示理论计算不同 Terfenol-D 体积分数的 1-3 复合材料的应变-磁场关系，其中，树脂的 CTE 取 Spurr 树脂的值， $30 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ；而作用在样品上的预应力就是在固化过程中树脂收缩所诱发的应力。图中所有的曲线都终止在饱和应变处，因此这里可以代表材料能达到的最大应变。计算结果表明，含有 20% 体积分数颗粒的复合材料可以产生最大  $600 \times 10^{-6}$  的应变，含有 30% 和 40% 时，应变近似等于  $500 \times 10^{-6}$ 。这种情况的出现取决于树脂固化所诱导的现场预应力和树脂伸长所需应力的平衡。当然，当施加大的外应力时，材料的应变位移还将进一步增加，同时，复合材料中 Terfenol-D 颗粒的体积分数越大，它所产生的位移应变就越大。这里，理论预测和实验测定的结果是相当一致的。

图 5-10(b) 是用  $\text{CTE} = 50 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  计算的 1-3 复合材料的应变-磁场关系。此时，树脂对复合材料施加了比图 5-10(a) 中更高的现场预应力。未加载的复合材料的应变输出超过了  $900 \times 10^{-6}$ ，和  $\text{CTE} = 30 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  的树脂系统的值相比，增加 50%。这种系统的最佳体积分数是 30%。当树脂的 CTE 继续增大时，复合材料具有最佳性能的颗粒体积分数也提高，应变响应也有望进一步增大并接近于单体材料的结果。如果质点以准单晶的方式取向排列，复合材料的响应应该能超过单体材料 30%。但是实验数据才是检验



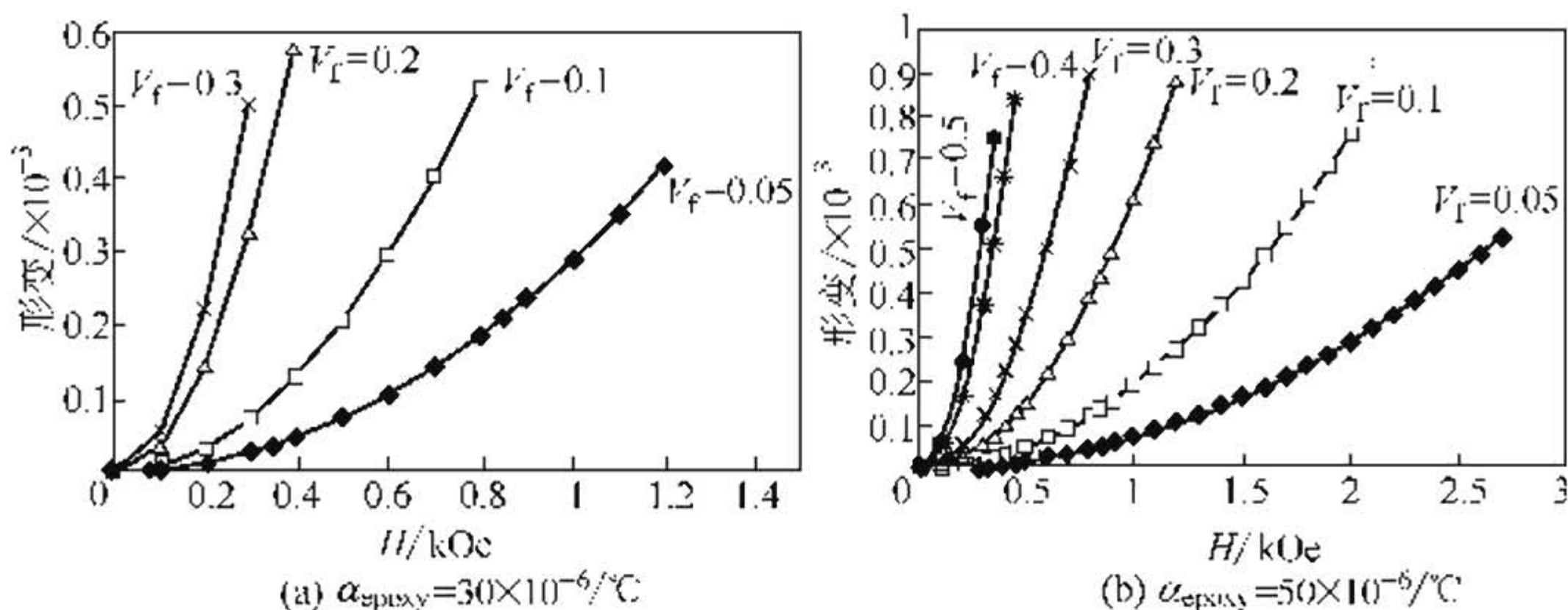


图 5-10 含有不同体积分数 Terfenol-D 颗粒的复合材料的伸长应变

是否具有准单晶行为的标准，可惜，至今尚未有足够的证据能断言会发生这样的情况。

② 实际测定的结果 图 5-11 为用不同树脂系统制造的四种复合材料的磁场-纵向正交化应变曲线。作为在不同预应力下正交化基准的 Terfenol-D 纵向应变值，是根据单体材料的实验数据确定的，并参考了许多已经公开发表的数据。图中所有样品都含有 40% 体积分数、尺寸小于  $300\mu\text{m}$  的颗粒。结果表明，用 Polyscience's Spurr 树脂和 Ciba-Geigy's 变性双酚 A 环氧树脂制成的复合材料的应变响应最大。这是由于其中空洞比高黏度树脂系统中的少。这两个树脂的黏度系数在  $60\sim1000\text{mPa}\cdot\text{s}$  范围内，比高黏度树脂的  $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$  和  $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$  要低得多。对于用 Polyscience's Spurr 树脂制造的含有颗粒尺寸小于  $38\mu\text{m}$ 、体积分数 40% 的复合材料，固化时是否施加磁场将对材料的应变响应产生一定的影响。固化时施加磁场的样品的应变响应几乎是不加磁场固化样品的 2 倍。但是，总体上所有颗粒尺寸小于  $38\mu\text{m}$  的材料，性能都不太高。

使用同样的 Polyscience's Spurr 树脂，在同样的磁场和温度下固化和具有相同的颗粒体积分数的复合材料，颗粒尺寸小于  $38\mu\text{m}$  的材料应变总是明显小于大颗粒尺寸 ( $300\mu\text{m}$ ) 材料的值。这可能主要是由于小尺寸颗粒周围有许多微小空洞的缘故。

研究了颗粒体积分数对使用 Polyscience's Spurr 树脂制造的，颗粒尺寸小于  $300\mu\text{m}$  的复合材料应变的影响。表明，20% 体积分



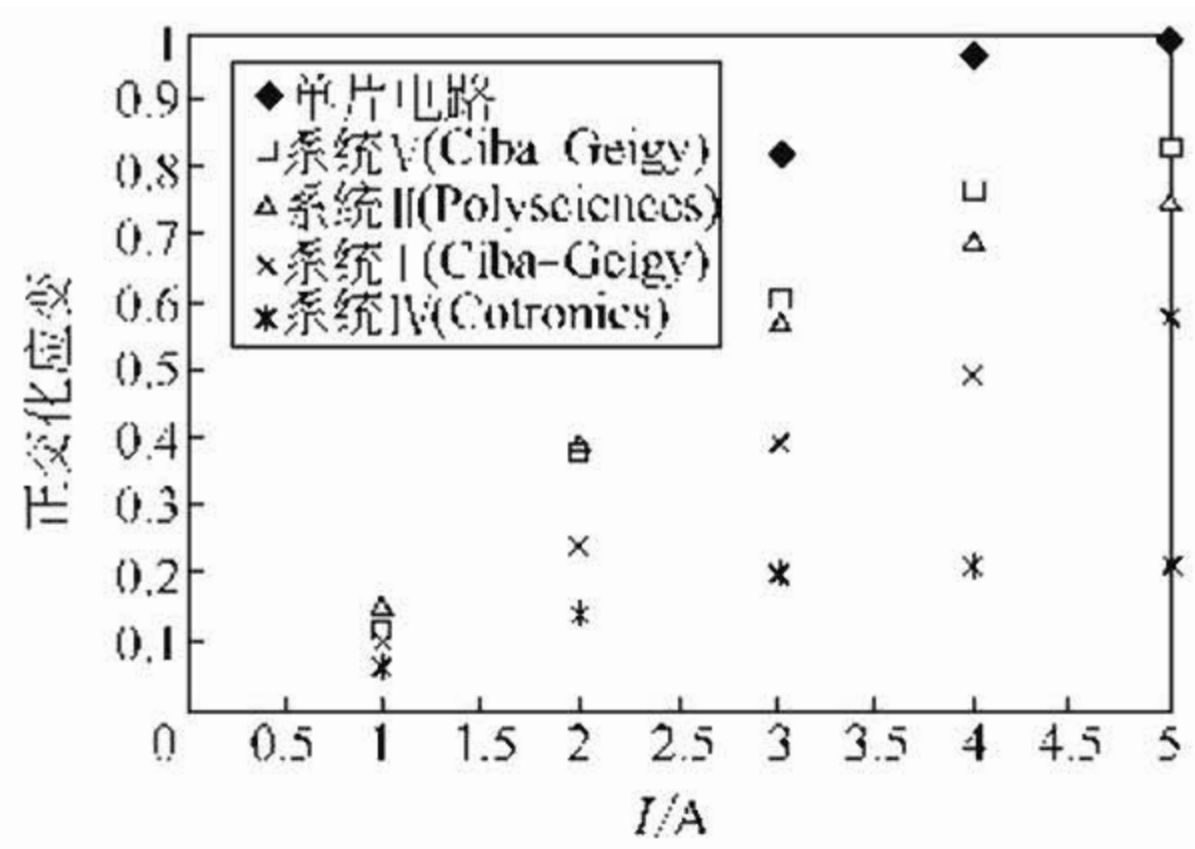


图 5-11 用不同树脂制造的磁致伸缩复合材料的实验数据  
(颗粒的尺寸小于  $300\mu\text{m}$ , 颗粒体积分数 40%)

数的材料有最大的应变响应, 和理论计算的结果完全一致。根据理论计算, 20%体积分数的材料能产生最大  $600 \times 10^{-6}$  左右的应变, 30%和 40%的材料在  $500 \times 10^{-6}$  左右。和实验数据对比, 偏差在 10%以内。表明理论计算所用的模型可以合理地描述复合材料的应变响应。体积分数 10%的样品应变响应最小, 而且低于理论预测值, 这可能是因为体积分数太小, 不能形成完整的颗粒链而造成的。

研究了预应力对用 Polyscience's Spurr 树脂制造的、颗粒尺寸小于  $300\mu\text{m}$ 、体积分数 40%的复合材料应变响应的影响 (图 5-12)。表明, 在  $55.7\text{kA/m}$  的磁场下, 未加预应力样品的应变为  $500 \times 10^{-6}$ , 施加 5MPa 预应力的样品应变为  $700 \times 10^{-6}$ , 伸长增加 40%。这个响应值和 Sandlund 的研究结果是相当的。但是, Sandlund 的样品中含有 75%体积分数的 Terfenol-D 颗粒, 而且, 这样水平的应变响应是在 15MPa 的大预应力下和

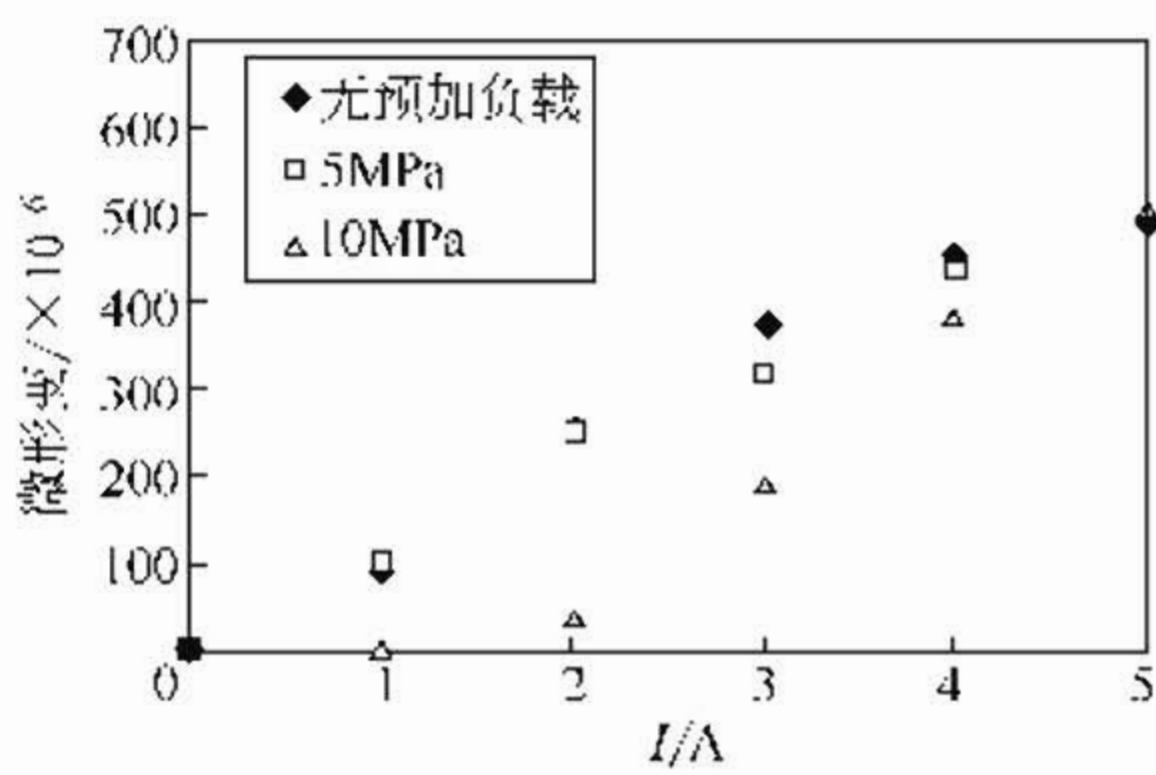


图 5-12 不同外加预应力对磁致伸缩  
复合材料应变响应的影响  
颗粒尺寸小于  $300\mu\text{m}$ 、体积分数 40%



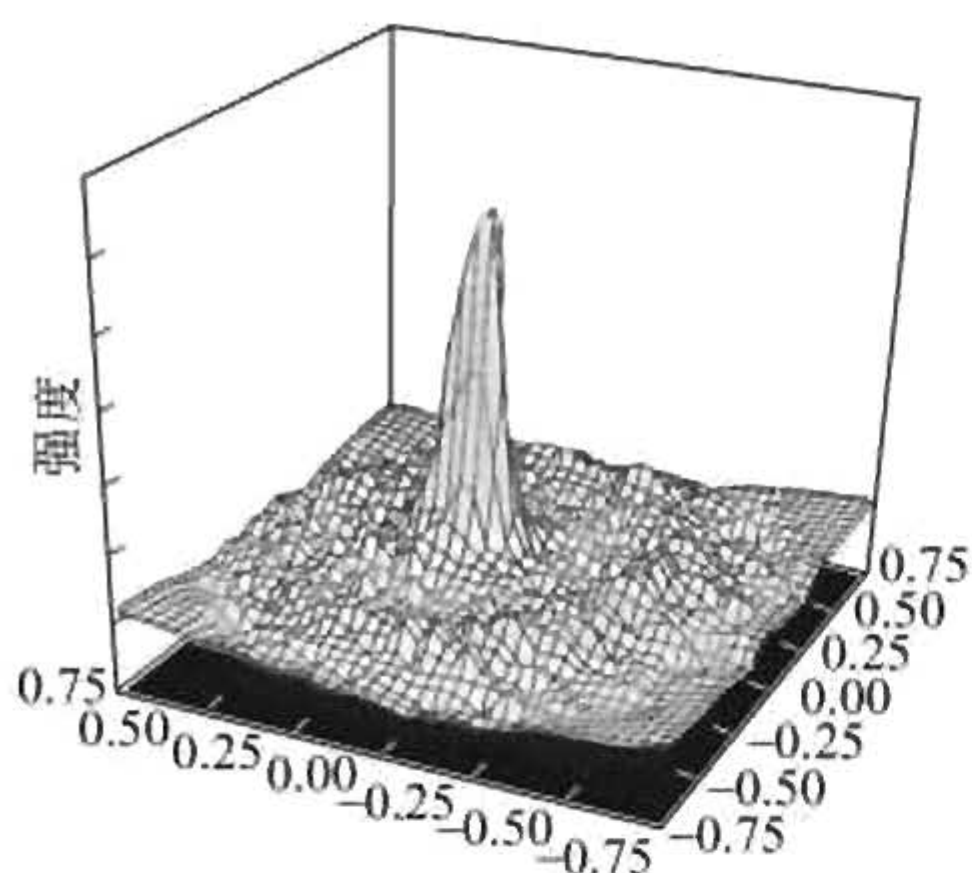


图 5-13 在 Si 基片上的 Terfenol-D 非晶薄膜经磁场退火后的 [001] 织构的三维极图

119.37kA/m 的大磁场下测出的<sup>[31]</sup>。此外，当预应力增大到 10MPa 时，因为 55.7kA/m 正好是磁致伸缩“跳跃”效应开始和正在发生的磁场，因此，进一步提高外磁场，将得到更大的应变输出。应该特别指出的是，这里所有的实验数据是和理论预测值完全一致的，将 Terfenol-D 粉混入树脂系统固化制成的新型主动发射材料，和许多单一的主动发射材料相比，更加持久耐用，使用

寿命更长，也很容易制成各种复杂形状的元素，如图 5-13。此外，这种复合材料系统可以增加位移输出，负载周期也更大，必将促进新概念混合型动作器的开发和应用。

### 5.2.5 稀土-过渡族金属磁致伸缩非晶薄膜和磁致伸缩多层膜

(1) 稀土-过渡族元素非晶薄膜 近年来，对薄膜型 GMM 的兴趣迅速高涨，因为它们可以做成各种微动作器，可将大功率换能器发射系统的侧向尺寸降下来。而且它们和压电陶瓷薄膜、形状记忆合金薄膜相比有许多特点：可以遥控；能量密度大；工作频率高；动作器的电路配置简单。特别是它的加工处理温度低，能和微型系统和微电子的制造工艺相兼容，可以将微动作器的生产放到现有的微电子集成电路生产线上进行。

虽然，磁致伸缩效应不需要直接和电接触，而可以通过从微型系统外部施加磁场来产生。但是，微型系统本身却决定了所加的最大外磁场不可能太大，因此，低场、高磁弹性合金薄膜成为多年来许多科学家研究的焦点。他们通过制备宏观各向异性很低的 Tb-Fe 等二元非晶薄膜<sup>[38]</sup>，或通过制备可进一步降低各向异性的 Tb-Dy-Fe 等三元合金薄膜<sup>[35]</sup>，来降低薄膜的饱和磁场。另外，已经发现，要得到低饱和磁化强度的合金薄膜，最重要的是调节和控制合金薄膜平面内易磁化轴的方向。它的方向与薄膜中存在的应力有



关，而应力本身也是可以控制的，改变制备工艺和条件，特别是射频偏置电压的设置<sup>[34]</sup>和薄膜制成后的磁场退火处理和应力退火处理都能对薄膜性能产生重大影响。

现在，用真空磁控溅射的方法已经制备了多种类型的磁致伸缩合金薄膜<sup>[33~37]</sup>，在表 5-7 中列出了这些非晶薄膜的磁致伸缩性能的数据。这些薄膜在结构、弹性、化学性质和磁学性质等方面都曾进行了优化，然而，这些薄膜的饱和磁场强度仍然相当高，在 0.1T 左右。这迫使人们不得不另辟蹊径，制备具有多层膜结构的复合薄膜，在保持薄膜有足够高的磁致伸缩性能的同时，提高其饱和磁化强度，从而达到降低其饱和磁场强度的目的。

表 5-7 几种稀土-铁族元素非晶薄膜的磁致伸缩系数

薄 膜 材 料	$(\lambda_{//} - \lambda_{\perp}) / \times 10^{-6}$	$T_c / K$	测定温度
SmFe <sub>2</sub> <sup>[33]</sup>	400	460	室温
Sm <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.6</sub> <sup>[34]</sup>	200( $\lambda_{//}$ )	—	室温
(SmFe <sub>2</sub> ) <sub>0.992</sub> B <sub>0.008</sub> <sup>[33]</sup>	660	—	室温
Tb <sub>0.45</sub> Fe <sub>0.55</sub> <sup>[34]</sup>	430( $\lambda_{//}$ )	—	室温
(TbFe <sub>2</sub> ) <sub>0.98</sub> B <sub>0.02</sub> <sup>[33]</sup>	780	—	室温
(Tb <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> ) <sub>33</sub> Fe <sub>67</sub> <sup>[35]</sup>	500( $\lambda_{//}$ )	—	室温
Tb(Fe <sub>0.45</sub> Co <sub>0.55</sub> ) <sub>2.14</sub> <sup>[36]</sup>	1020	—	室温
Tb <sub>0.27</sub> Dy <sub>0.73</sub> (Fe <sub>0.45</sub> Co <sub>0.55</sub> ) <sub>2</sub> <sup>[36]</sup>	495	—	室温
Pr <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> <sup>[37]</sup>	630	—	77K

(2) 巨磁致伸缩弹簧磁体型多层合金薄膜

① 交换耦合多层膜的磁性理论计算模型 Quandt 和 Ludwig 巧妙地将磁致伸缩合金非晶薄膜和高磁化强度的软磁材料结合在一起，组成多层结构的材料<sup>[39]</sup>。为了得到所要求的性能，薄膜的层与层之间必须能够实现磁耦合，即，它们必须很薄，膜的厚度必须小于磁交换作用的长度，以避免在内界面上形成畴壁。在这种情况下，多层膜的磁性则由薄膜各层的平均值来确定。由于高磁化强度的软磁合金层的贡献，降低了多层膜总的各向异性  $K$ ，提高了饱和磁化强度  $M_s$ ，因为  $H_s$ 和  $K/M_s$ 成正比，所以显著地减小了多层膜的饱和磁场强度  $H_s$ 。



Betz 等人找到了多层膜饱和磁场强度之所以降低的原因<sup>[40]</sup>。迄今为止，正在使用的巨磁致伸缩材料都是亚铁磁性的，其磁化强度始终是相当低的。成分为  $TbM_2$  的金属间化合物的磁化强度主要来源于 Tb 磁矩的贡献，过渡族金属含量的任何一点增加只能导致室温磁化强度的进一步减小，而 Tb 含量的增加则又将降低化合物的有序化温度。因此，不可能用简单的合金化方法来提高化合物的磁化强度。然而，这个难题现在已经可以通过两个有着不同磁性的材料的交换耦合，组成像“弹簧磁体”那样的多层膜系统来解决。其中一个材料，Tb-M，室温磁致伸缩大而磁化强度低；另一个是软磁材料，如 Fe-Co，磁化强度非常高。当多层膜中的每一层的厚度小于磁交换作用长度时，室温下在内界面上就不可能形成畴壁。这样，整个系统将很好地耦合，恰如一个单层的薄膜。多层膜的性能则等于不同类型的两层薄膜的性能的平均值。在这种情况下，多层膜的饱和磁场强度非常低，而同时磁致伸缩仍然可以相当大。

例如，可以考察一个每层厚度相等的简单多层膜模型。假设它是一个有高强度交换作用的完全耦合的系统，在整个多层膜的厚度上磁化强度只有一个方向。并且，假设软磁材料的磁化强度为  $M_s^{hi}$ ，而它的磁致伸缩  $\lambda^{hi}$  和各向异性能  $K^{hi}$  都为零；磁致伸缩层的磁化强度为  $M_s^{Ms}$ ，磁致伸缩为  $\lambda^{Ms}$  和各向异性能为  $K^{Ms}$ 。在典型的情况下，一般  $M_s^{hi} = 5M_s^{Ms}$ 。因此，多层膜的磁化强度等于  $3M_s^{Ms}$ ，各向异性能等于  $K^{Ms}/2$ 。于是，可计算出多层膜总的饱和磁场强度为  $H_s^{multi} = H_s^{Ms}/6$ 。它只有磁致伸缩薄膜的六分之一。虽然多层膜的磁致伸缩应变， $\lambda^{hi}/2$ ，只有磁致伸缩合金的一半，然而，多层膜的机电耦合系数， $\lambda/H$ ，却是磁致伸缩合金的 3 倍。

多层膜复合材料之所以比正常的均匀合金有着好得多的性能，就是因为每一层软磁合金有着稀土基合金在室温下不可能达到的非常大的磁化强度。此外，实验结果表明，在内界面上发展起来的磁各向异性对磁致伸缩性能的增长也非常重要。因此，在设计多层膜材料时应该严格地规定工艺规范，多层膜的每层厚度、内界面的质量以及每一层成分的控制对于得到优良性能的多层膜都是至关重



要的。

② TbFe/Fe 多层膜和 TbFe/FeCo 多层膜的磁性和磁致伸缩特性

a. 多层膜的制备和磁致伸缩特性的测定 多层膜是在 Si (100) 基片上用直流或射频磁控溅射的方法制备的, 采用复合型靶。Tb<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub> 薄膜的制备条件是: 直流 150W、氩气压力 0.4Pa、射频偏置电压 220V。在这样的条件下所制备的单层的 Tb-Fe 膜是非晶态的膜, 在应力退火后, 它显示有平面易磁化轴。Fe 膜和 Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub> 膜是用不加偏置的射频磁控溅射方法制备的。多层膜的厚度为 0.5~1.5μm, 每一层的厚度在 1.5~10nm 的范围内。沉积态的薄膜在高真空炉中退火 15min。测定了多层膜的饱和磁弹性耦合系数  $b_s$  和饱和磁致伸缩系数  $\lambda_s$ 。

磁弹性耦合系数  $b$  和磁致伸缩系数  $\lambda$  为

$$b = \frac{\alpha h_s^2 E_s}{L h_f (1 + \gamma_s)} \quad \text{和} \quad \lambda = \frac{-b(1 + \gamma_f)}{E_f} \quad (5-8)$$

式中  $\alpha$ ——样品的偏转角, 外磁场的函数;

$L$ ——样品的长度;

$E_s$ ——基片的弹性模量;

$E_f$ ——薄膜的弹性模量;

$\gamma_s$ ——基片的泊松系数;

$\gamma_f$ ——薄膜的泊松系数;

$h_s$ ——基片的厚度;

$h_f$ ——薄膜的厚度。

饱和磁弹性耦合系数  $b_s$  和饱和磁致伸缩系数  $\lambda_s$  为

$$b_s = \frac{2(b_{//} - b_{\perp})}{3} \quad \text{和} \quad \lambda_s = \frac{2(\lambda_{//} - \lambda_{\perp})}{3} \quad (5-9)$$

式中,  $//$  和  $\perp$  分别表示磁场方向平行和垂直于测量方向。在计算多层膜和单层膜的磁致伸缩时, 取  $E_f = 50\text{GPa}$  和  $\nu_f = 0$ 。

b. 多层膜的显微结构 沉积态的巨磁致伸缩 TbFe 层是非晶态的, 这样可以避免高的宏观各向异性的出现。Fe 层和 FeCo 层是由纳米晶组成的, 纳米晶的平均尺寸和膜的厚度相等。逐层 Auger



谱成分分析的结果表明，温度低于 300℃ 的退火不会影响各层的结构，但是 480℃ 的退火将引起强烈的互扩散，并在内界面上形成合金，磁致伸缩系数大幅度地下降。沉积态的多层膜内有 250～300MPa 的压应力，但是，在经 300℃ 应力退火之后，TbFe/FeCo 多层膜中几乎没有应力。尽管有压应力，多层膜仍然显示有平面易磁化轴，而应力退火将导致平面内饱和磁场强度的降低。

c. 多层膜的磁性 研究了过渡族金属 (TM) 层的厚度对

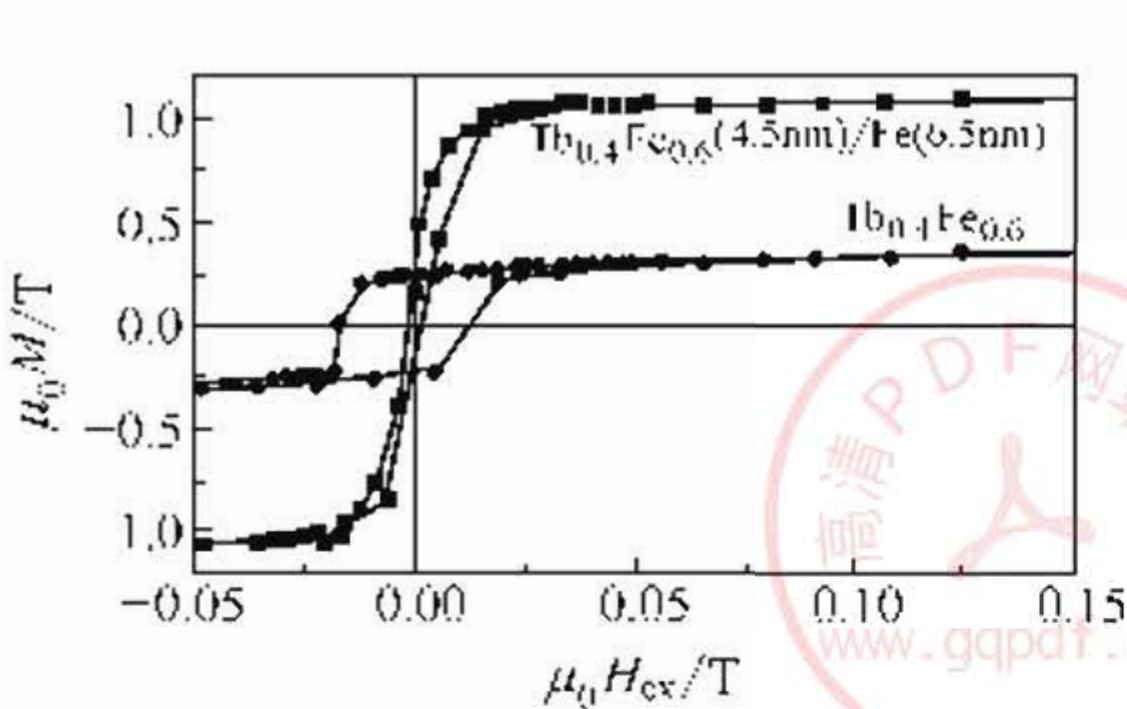


图 5-14 TbFe 单层膜和 Tb<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub> (4.5nm)/Fe(6.5nm) 多层膜的平面内的磁化曲线

TbFe/Fe 和 TbFe/FeCo 多层膜磁化强度的影响，并和弹簧磁体型多层膜在 TbFe 层和 TM 层平行或反平行耦合的情况下的理论计算结果相对照，实验数据清楚地确定，TbFe 层和 TM 层之间是反平行耦合。实际上，这是因为 TbFe 层中的 Fe 磁矩和 TM 层的磁矩是平行耦合，

而在反铁磁性的 TbFe 层中处于支配地位的 Tb 磁矩必然和 TM 层的磁矩反平行耦合。图 5-14 是在 280℃ 退火后的 TbFe 单层膜和 Tb<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub> (4.5nm)/Fe(6.5nm) 多层膜的平面内的磁化曲线，表明多层膜磁化强度的增加是与磁滞的减小及饱和磁场强度的减小相联系的。实验测定的 Fe 膜和 FeCo 膜的饱和磁化强度 ( $\mu_0 M_s = 2.1\text{T}$  和  $2.3\text{T}$ ) 和公开发表的块状材料的值符合得很好。

对比了一系列沉积态的 Tb<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub> (7nm)/Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub> (xnm) 多层膜和单层 Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub> 膜的平面内的磁化曲线，实验数据表明：随着多层膜的 FeCo 层厚度的增加，饱和磁化强度增大，滞后减小。

d. 多层膜的磁致伸缩特性 图 5-15(a) 和 (b) 分别是 TbFe/Fe 和 TbFe/FeCo 多层膜的磁弹性耦合系数  $b$  对  $\mu_0 H_{ex}$  的关系图。这两种多层膜系统在 20mT 的低场下可以达到很高的饱和磁弹性耦合系数，TbFe/Fe 的为 20MPa，TbFe/FeCo 的为 28MPa，然而，多层膜的滞后却要比 TbFe 单层膜的小得多。由图可见，TbFe/Fe



多层膜和 TbFe 单层膜（溅射条件与多层膜中 TbFe 层的溅射条件相同）相比，低场下的磁致伸缩显著增加，但是，它的饱和磁致伸缩值却小于按交换耦合多层膜磁性模型计算的值。对比 TbFe/Fe-Co 多层膜和 TbFe/Fe 多层膜的磁致伸缩特性，显然前者高于后者，这可以用 FeCo 层对磁致伸缩的贡献来解释，它的饱和磁致伸缩超过  $100 \times 10^{-6}$ 。

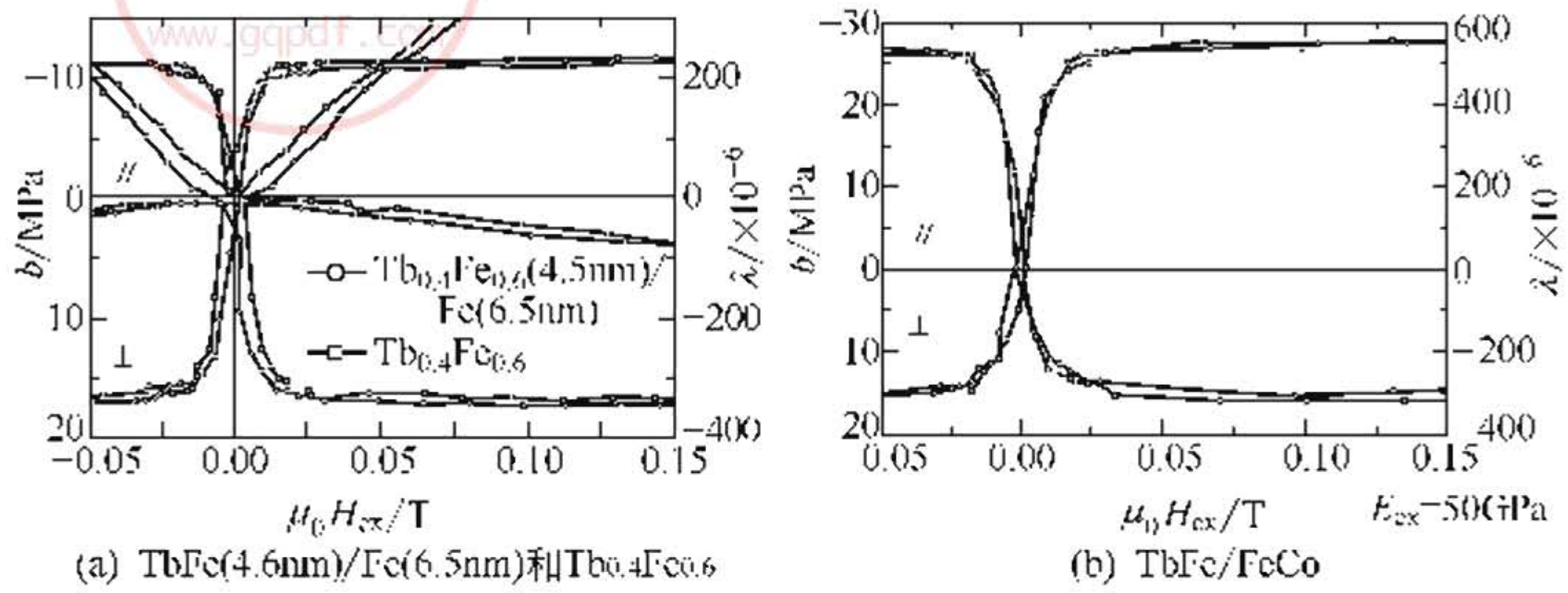


图 5-15 TbFe(4.6nm)/Fe(6.5nm) 多层膜和 TbFe 单层膜

在 TbFe/FeCo 多层膜的情况下，在 20mT 的低磁场下饱和磁弹性耦合系数大于 28MPa，这么高的值比最好的 TbFe 单层膜的 45MPa 略小，而且，只有当外磁场超过 0.2T 时，单层膜才能超过多层膜。因此，这样的复合膜和简单的均匀合金膜相比，更适合在低场下应用，而且它们的磁性还可以通过选择不同的材料和改变各层的厚度进行调节和控制。

③  $n[\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}/\text{Tb}_{1-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_x]$  多层膜的磁致伸缩特性和扭矩微动作器<sup>[40]</sup>

$n[\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}/\text{Tb}_{1-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_x]$  多层膜中的  $n$  代表重复次数。 $\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}$  成分在室温下的饱和磁化强度是很高的，

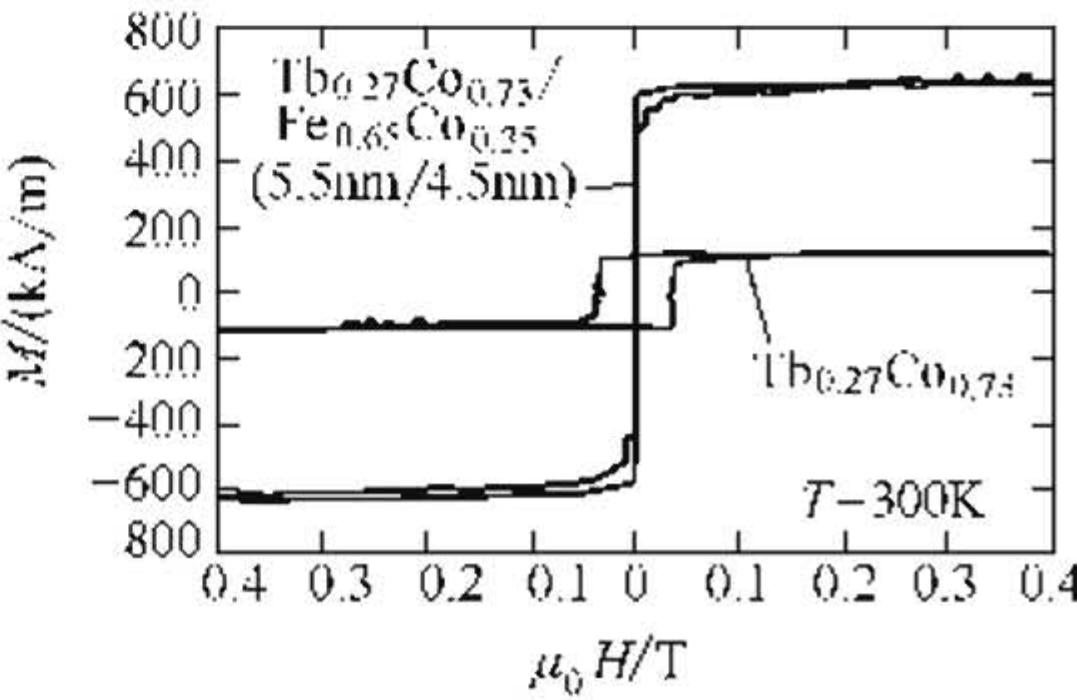


图 5-16 在 300K 下  $\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}$  (4.5nm)/ $\text{Tb}_{0.27}\text{Co}_{0.73}$  (5.5nm) 多层膜和  $\text{Tb}_{0.27}\text{Co}_{0.73}$  单层膜的  $M-\mu_0 H$  曲线



$M_s=2200\text{kA/m}$ ，所以在多层膜中的 FeCo 层都选取这一成分。在所有多层膜中，FeCo 层是晶态的，Tb-M 层是非晶态的，FeCo 层中晶粒的垂直尺寸和这个层的厚度相当。图 5-16 是在 300K 下  $\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}(4.5\text{nm})/\text{Tb}_{0.27}\text{Co}_{0.73}(5.5\text{nm})$  多层膜和  $\text{Tb}_{0.27}\text{Co}_{0.73}$  单层膜的  $M-\mu_0 H$  曲线，表明多层膜的饱和磁化强度大大高于单层膜。相应地，多层膜在低场下的磁致伸缩随磁场变化的斜率也很大，总的磁致伸缩也更大（图 5-17）。

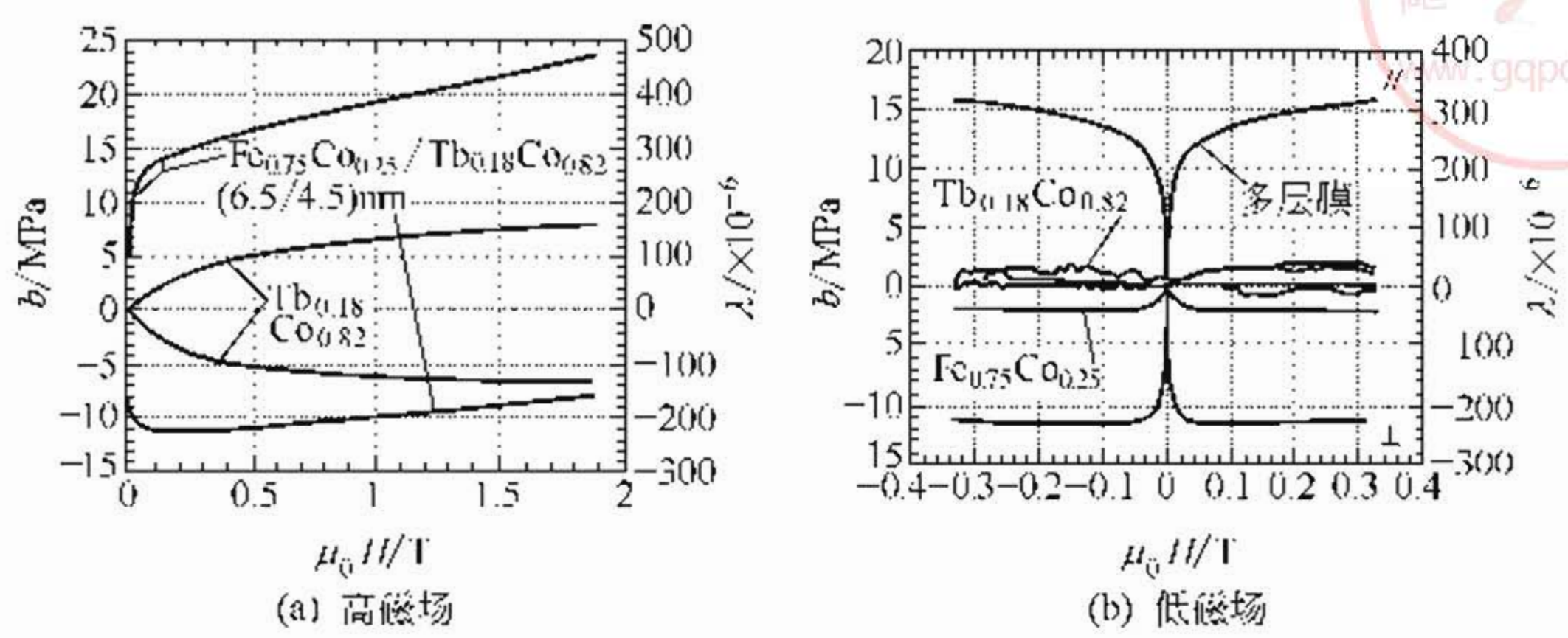


图 5-17  $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{Tb}_{0.18}\text{Co}_{0.82}$  多层膜和和相应的单层膜的磁致伸缩

磁场退火对多层膜的磁致伸缩特性也有十分明显的影响（图 5-18）。这是因为磁场退火时应力得到释放，薄膜的软磁性进一步得到改善，以及在膜平面内呈现更加强烈的单轴各向异性的结果<sup>[40]</sup>。从图中可以很清楚地看到，磁场退火使多层膜中的磁各向异性发生了转变，由易磁化平面各向异性向易磁化轴各向异性转变。伴随着饱和磁场强度的下降，低场下的斜率也强烈地增大。

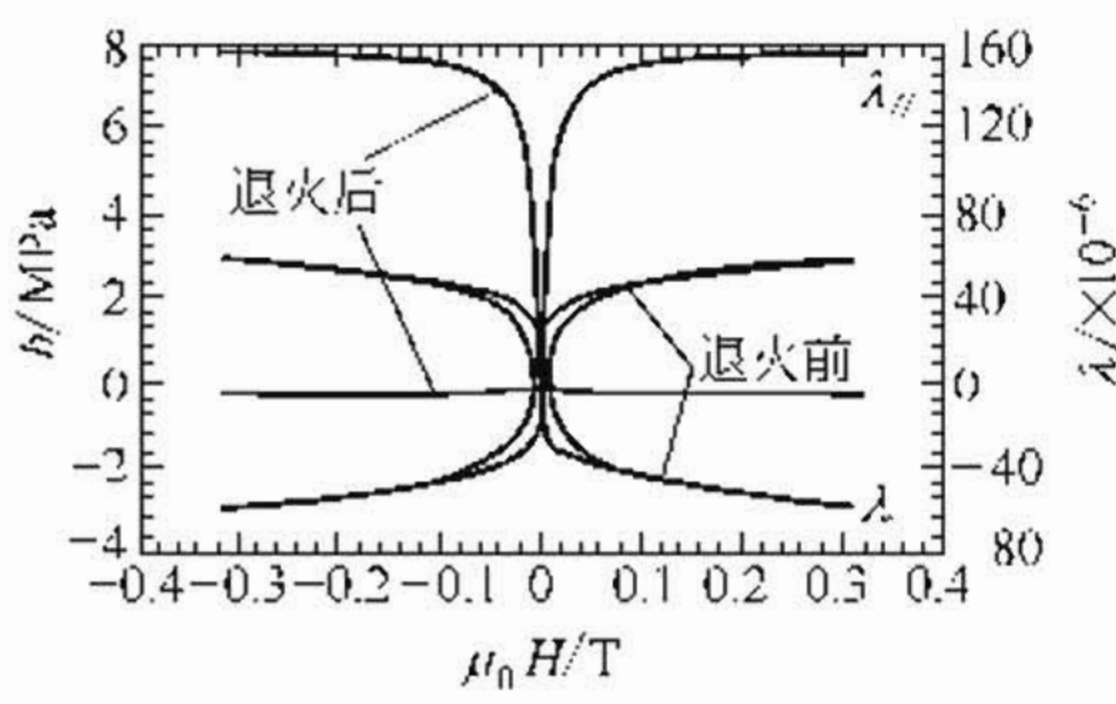


图 5-18  $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{Tb}_{0.28}\text{Co}_{0.72}/\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$  多层膜在磁场退火 ( $H=2.4\text{T}, 150^\circ\text{C}, 1\text{h}$ ) 前后的磁致伸缩

这种多层膜材料已经在扭转型磁致伸缩动作器方面得到了应用。在此情况下多层膜材料可以产生没有热漂移的磁弹性位移，因而解决



了许多有双耦联片结构微动作器的热漂移问题。

5.2.6 Terfenol-D 和 Galfenol 磁致伸缩材料的比较

(1) 强韧的 Fe-Ga 基合金-“Galfenol”的大磁致伸缩特性 已经发现，在铁中添加 17%（原子）的镓（Ga）可以将 Fe 的磁致伸缩应变提高 10 倍，而且这么大的磁致伸缩是在非常低的磁场下产生的，同时它的滞后也非常低（图 5-19）。特别应该指出的是，这种合金材料具有一定的塑性，可以轧制和加工。因此，如果和不能加工的脆性的 Tb-Dy-Fe 合金相比，它有很多优点，它的出现为机械上更灵活的动作器/传感器的开发开辟了一条更为广阔的道路。因为这个新型的磁致伸缩合金和 Terfenol-D 合金都是由美国海军海面武器中心的 Clark 等人发明的，并由 ETREMA 公司首先生产的，所以，和 “Terfenol-D” 相应，它被命名为 “Galfenol”。表 5-8 将这两种合金做了对比。

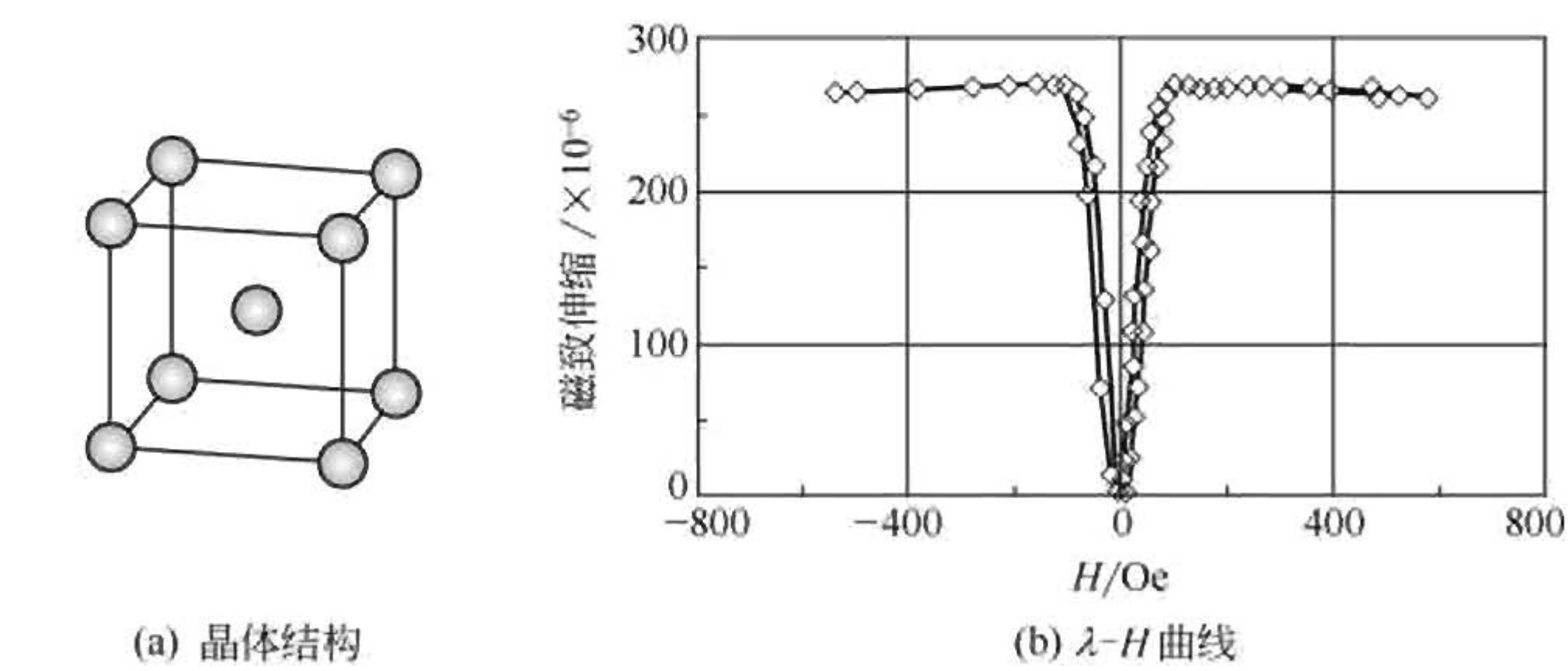


图 5-19 Fe-Ga 基合金 “Galfenol” 的晶体结构和磁致伸缩  $\lambda$ -H 曲线

表 5-8 Terfenol-D 和 Galfenol 的对比

材料名称	室温磁致伸缩/ $\times 10^6$	晶体结构	杨氏模量/MPa	使用温度	矫顽力/(kA/m)	机械性能	价格
Terfenol-D	约 1200	Laves 相-C15	25~30	狭窄	$>2.79$	脆	贵
Galfenol	200~400	$\alpha$ Fe 相-A2	160~180	宽阔	$<0.24$	坚韧可变形	便宜

应该指出，Fe-Ga 合金的研制成功主要得益于 20 世纪 60~70 年代对 Fe-Al 合金的研究。现在，Fe-Ga 合金的研制成功反过来又大大激发了人们对 Fe-Al 合金重新研究的热情。这样，磁致伸缩



Fe-Al 合金也被冠名为 “Alfenol”，和 Galfenol 一起得到了深入的研究。最近，Clark 等人已经成功地在大的压应力下制备成这两种合金的单晶并研究了它们的磁致伸缩应变特性<sup>[41]</sup>，他们研究的对象正进一步向 Fe-Ga-Al 三元合金等材料扩展。

(2) 轧制的  $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$  多晶材料的磁致伸缩 为了寻找既有  $[100]$  取向单晶  $300 \times 10^{-6}$  以上的磁致伸缩性能，又有多晶材料良好的力学性能的 Fe-Ga 合金材料，Kellogg 等研究了具有轧制织构的  $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$  多晶材料的磁致伸缩<sup>[42]</sup>。试图通过控制变形加工过程的办法得到具有择优取向的多晶材料。为了确定饱和磁致伸缩、织构度和晶粒形貌之间的关系，他们采用三维有限元模拟分析的方法计算出混乱晶体的解，并和轧制多晶  $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$  的实验结果相对照。他们所用的试样是通过  $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$  合金铸锭的加工轧制（压下量为 99%），然后在  $590^\circ\text{C}$  退火而制成的。高温退火引起晶粒的再结晶，

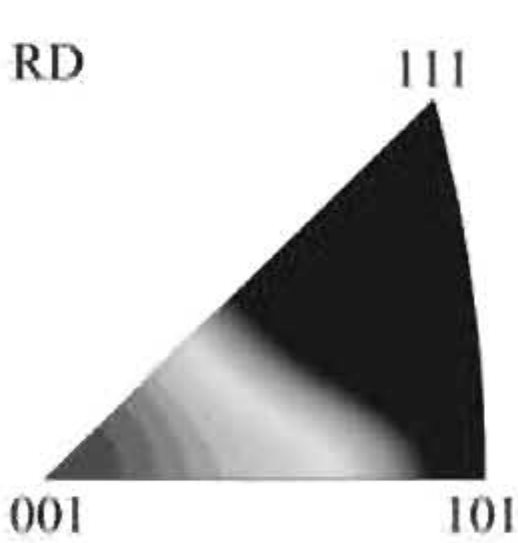


图 5-20 轧制-  
织构退火的多晶  
Fe-Ga 合金的  
[001] 极图

晶体的位向的变化范围很宽，再结晶样品在轧制方向上的磁致伸缩应变达到  $170 \times 10^{-6}$  左右，和有限元模型计算的结果符合得很好。在低温退火的样品上晶粒细长，有分散的  $\{001\}$   $\langle 110 \rangle$  和  $\{112\}$   $\langle 211 \rangle$  织构，在轧制方向和在与轧制方向成  $45^\circ$  的方向上，磁致伸缩分别为  $30 \times 10^{-6}$  和  $37 \times 10^{-6}$ 。对比有限元计算的结果，在  $45^\circ$  的方向上的磁致伸缩应变值太低，和计算出的  $157 \times 10^{-6}$  相距甚远。看来，可能还有一些未知因素决定着磁致伸缩的大小。图 5-20 是轧制-织构退火多晶 Fe-Ga 合金的  $[001]$  极图，表明存在着强烈的织构。

(3) Fe-Ga 快速凝固合金薄带的大磁致伸缩 采用快速凝固法制备了韧性的厚度  $100\mu\text{m}$  的 Fe-15%（原子分数）Ga 合金薄带，它在  $955\text{kA/m}$  的磁场下具有非常大的磁致伸缩应变  $\lambda_s = 400 \times 10^{-6}$ ，比用通常熔炼加工方法制造的大块材料的一  $40 \times 10^{-6}$  要大 10 倍。在普通的大块材料中，晶体取向混乱，看不出合金的磁致伸缩与带材表面磁化强度方向（ $\theta$ ）之间究竟有什么关系。相反，快速凝固薄带的磁致伸缩与带材表面磁化强度方向（ $\theta$ ）的关系特



别大，在薄带的厚度方向上 ( $\theta=90^\circ$ ) 磁致伸缩最大，同时矫顽力也达到极大值。由此可以认为，在磁各向异性非常强的快速凝固 Fe-15%Ga 合金薄带中，大磁致伸缩是和特殊的显微结构密切相关。可以相信，Fe-Ga 快速凝固的薄带必将成为一种既有大的磁致伸缩和非常小的磁致伸缩滞后，又有好的韧性的新型磁致伸缩材料。

## 5.3 磁致伸缩材料的应用

Terfenol-D、Galfenol 和 FSMA 的研制成功开辟了磁致伸缩材料的新时代，使电磁能-机械能转换技术获得了突破性进展，对尖端科学技术的发展及传统产业的现代化产生了重要影响，并引发了由智能材料到智能器件的一场智能机电产业的革命，所以它们被誉为新一代的智能材料。迄今为止，该材料的应用器件的专利已达 1750 个。预计在 2015 年之前，GMM 的市场将包括以下几部分。在运输业方面：刹车线、燃料注入系统、降噪减震系统、阀、泵以及线性马达等。在航空、航天、航海部门：除声呐外，还包括线性马达、动作器、液压动力系统、薄膜传感器和降噪减震系统。在加工、制造业中的应用包括：精密定位系统、精密机床的工具定位和主动减震，用于机械手、机器人等各种自动化设备的动作器、线性马达及传感器等。

### 5.3.1 大功率发射型声呐

声呐是一个庞大的系统，包括声发射系统、反射声的接收系统、将回声信息转变成电信息与图像的系统，以及图像识别系统等。其中，关键的技术是声发射系统中的水声换能器的设计及所采用的高能量密度的材料。过去，主要采用 PZT 水声声呐换能器。这种换能器在功率要求不高、频率不特别低的情况下，仍以其结构和工艺简单，性能稳定和成本低廉等优点而被广泛采用。特别是压电效应是可逆的，因此，压电换能器既是声波的发射器，又是回声的接受器，可以集发射器和接受器于一身，可以同时用于主动声呐系统和被动声呐系统。

但是，随着舰艇“隐身”技术的发展，现在的舰艇已经可以吸收频率超过 3kHz 的声波，从而起到隐身的作用。为了打破敌方舰



艇的隐身技术,探测更远距离的目标,提高换能器的发射功率,缩小体积,减轻质量,提高舰艇的综合作战能力,各工业发达国家都开始大力发展低频(几十赫兹至2000Hz)、大功率,声源级(SL)220dB的水声声呐和水声对抗声呐,以装备海军。其中,制造低频大功率水声声呐发射器的关键材料就是GMM。它和压电陶瓷相比,具有谐振频率低、频带宽、声源级高、功率质量比高等优点。

(1) GMM 低频大功率水声换能器 F. Claessysen 和 D. Boucher 等对这一类材料的换能器设计进行了系统的研究。包括:计算和测量材料的各向异性参数、比较不同成分材料的性能、研究机械偏置和工作偏置对材料参数的影响,以及各种形式的换能器的设计等<sup>[44,45]</sup>。

从此以后, Terfenol-D 就开始应用于多种类型的低频-甚低频大功率水声换能器。如: Tonpilz 型换能器、Janus 型换能器、圆环换能器急弯张换能器等。典型的设计有: M. B. Moffett 等研制的 Terfenol-DⅦ型弯张换能器<sup>[46]</sup>; C. J. Purcell 研制的 Terfenol-D 轴对称桶条Ⅲ型弯张换能器<sup>[47]</sup>; G. A. Steel 研制的 Terfenol-D 纵向换能器<sup>[48]</sup>。B. Dubus 和 F. Claeysen 等研制了两种 Terfenol-D 纵向换能器<sup>[49]</sup>: 一种是用三根平行的 Terfenol-D 棒发射的 Tonpilz 换能器; 另一种是轴对称双发射 Janus 型纵向换能器。

日本 Toshiaki Nakamura 等人研制了一系列低频大功率水声换能器<sup>[50]</sup>: 圆环结构的 200HzGMM 声源, 圆环结构的 30HzGMM 声源, 20HzGMM 弯曲梁声源。

日本制造了 8 单元和 16 单元 GMM 环状换能器, 用于海洋温度和海流的长程、高精度层面分析, 使用多年未出故障。

瑞典 ABB 公司生产的三种 GMM 弯张换能器, 主轴直径分别为 0.375m、0.7m 和 0.975m, 共振频率为 600Hz、140Hz 和 95Hz, SL 分别为 167dB、175dB 和 166dB, 响应效率均为 60%~80%。

在美国海军现役的 20 种声呐系统中使用 Terfenol-D 的大功率换能器的已有 4 种<sup>[5]</sup>, 最大探测距离已超过 1 万公里。在 200~1000Hz 的频率范围内, GMM 环状换能器的性能明显高于压电换能器、电动式换能器和铁磁流体换能器, 在频率为 500Hz 时, 其



SL 达 186dB, 其他类型换能器的 SL 分别为 170dB、152dB 和 150dB。在频率为 1350Hz 时, Terfenol-D 弯张换能器, 输出功率为压电换能器的 10 倍。

在国内, 近年内也开展了一系列的工作, 分别研制了纵向换能器、圆环换能器和弯张式换能器等。410Hz 和 220Hz 的、860Hz 的、1.2kHz 的 Terfenol-D 鱼唇式弯张换能器和 22kHz 的 Terfenol-D 水声换能器已经研制成功<sup>[51]</sup>。

(2) GMM-PZT 混合型换能器 最近, 一种全新的混合型换能器阵列已经开发成功。它是由磁致伸缩/压电混合 Tonpilz 换能器元件组成的阵列。它的基本设计是双头的 Tonpilz。其两个优点是: 一是由于在同一个驱动电压下, 磁致伸缩速度和压电速度之间存在着  $90^\circ$  的固有的相位差; 又因为在换能器内与压缩波速有关的时间延迟, 造成  $90^\circ$  的附加相位移, 由于这些相差使换能器可以单方向地从振动器的任何一端发射。这种换能器的另一个优点是它的自调谐功能。此外, 由于混合换能器产生电共振的能量是由电能和磁能共同分担的, 因此, 耦合系数可增加 41%。最新的设计<sup>[52]</sup>的构型像一个单向的 Tonpilz, 由于机械上进行了改进, 它的带宽超过 100%。因为压电元件和磁致伸缩元件之间有  $90^\circ$  的相位移, 所以, 在由三个重块组成的两个自由度的系统中, 两个共振没有被抵消, 因此, 宽带混合最终所造成的相迁移可使换能器能够实现真正的宽带发射。

(3) 陆地声呐的开发 在地质工程、岩土工程和石油工业测井用的陆地大功率发射型声呐方面。长江水利委员会长江工程地球物理勘测研究院(武汉)研制了 GMM 地面声波发射换能器和 GMM 双向推压式井中声波发射换能器<sup>[53]</sup>, 完成了三峡工程和小浪底工程的大坝基础测定等重要工程项目, 并通过了国家验收。主频高达 8kHz, 余振低至 1.5 周, 瞬时功率不小于 120kW。它具有低频率、小体积、宽带、短余振和穿透距离远等特点, 并且每次发射的重复性好, 能较好地满足地质和岩土工程声波发射的要求。GMM 岩土工程地面声波发射换能器的开发成功促进了工程地球物理学的发展。



(4) GMM 换能器的发展趋势和存在的主要问题 在声呐系统的 GMM 换能器中, GMM 的工作点不一定需要设定在应变的线性区, Claeyssen 等人通过提高偏磁场和外应力的办法, 使声呐的换能器在共振区工作, 从而将应变提高到  $3500 \times 10^{-6}$  而只有小的谐振扰动<sup>[54]</sup>。这样, 换能器的输出功率得到显著的提高。

GMM 应用中的主要问题是材料的涡流损耗, 这限制了 GMM 换能器的发射频率, 即使使用由厚度为 2mm 的 GMM 薄片黏结的材料, 也很难进一步将发射频率提高到 8kHz 以上。GMM 换能器不能同时用作回波接受传感器, 接受回波还必须使用压电陶瓷传感器。虽然 GMM 的磁致伸缩效应也有逆效应-Villari 效应 (或称为压磁效应), 但是其中压应力和磁场之间的关系十分复杂, 而且响应信号微弱, 因此, 至少在近期内, 不可能用 GMM 制造声呐系统的回波接受传感器。此外, GMM 的脆性、高昂的价格和使用温度狭窄不是很容易能解决和处理的问题。因此, 试图用 GMM 换能器代替所有现在使用的压电陶瓷换能器是不可能的, 也是不现实的。

### 5.3.2 大功率超声换能器

用 PZT 只能制造功率  $\leq 2\text{kW}$  的超声波换能器, 用 Terfenol-D 却可制造超大功率 (6~25kW) 的超声波换能器。ETREMA 公司已制成 3000W 的可长时间连续工作的 Terfenol-D 超声换能器, 用于废轮胎破碎<sup>[55]</sup>。若将 Terfenol-D 超大功率超声波换用于波动采油, 油井的产油量可提高 20%~100%。美国和俄罗斯都在用它处理废油井, 实现二次采油。俄罗斯 1000 口废油井经超声波处理后 (每次 1~1.5h), 每口油井半年平均增产原油 2000t。

Terfenol-D 大功率超声换能器还被用于清洗、除垢、分离、乳化、破碎、机加工、探伤、医疗器件和超声外科手术工具等。用 Terfenol-D 制造的超声外科医疗器具的功率比压电陶瓷器具大 50%, 尺寸却只有后者的一半。

### 5.3.3 动作器 (执行器) 和传感器

Terfenol-D 磁致伸缩动作器, 如果和洛仑兹力动作器和电磁吸力动作器相比, 单位面积上的作用力大, 动作的行程能高精度地直



接控制，没有疲劳现象发生；如果和压电动作器相比，工作电压低得多，能工作的温度也低得多。具有高速、高能量密度、大行程、尺寸小、工作可靠、响应频带宽和具有智能反应等特点。

(1) GMM 快速精密定位动作器 GMM 超精密定位动作器可用于精密和超精密加工工具的精确定位、对工具的磨损和由温度引起的热胀冷缩进行补偿。如，日本用  $(\text{TbDy})(\text{FeMn})_2$  晶体棒制成了精密机床工具快速调节伺服动作器<sup>[56]</sup>，精确定位范围为  $1\text{nm}\sim 25\mu\text{m}$ ，分辨率  $1\text{nm}$ ，驱动力相当于 PZT 动作器的 20 倍。当用于加工单晶硅的 (100) 晶面时，其平均粗糙度低达  $1.9\text{nm}$ 。在加工韧性状态的光学和电子陶瓷和玻璃时，对于不同牌号的玻璃和陶瓷，磨加工的表面粗糙度变动在  $0.15\sim 0.32\text{nm}$  之间，厚度误差变动在  $1.98\sim 2.51\text{nm}$  之间<sup>[57]</sup>。

采用精密仪器定位动作器可实现激光镜、天文望远镜和电子显微镜透镜的精密聚焦。美国国家航空和太空管理局 (NASA) 提供资金，由 Energen Inc. (采用人工智能材料及技术，开发和制造精密定位装置、机器人和主动振动控制动作器的公司) 开发一种使用 Terfenol-D 动作器的太空望远镜聚焦定位和控制系统，使地面基地的操纵人员能以极高的精度、相当大的行程和极高的效率，对在严寒的太空中、极恶劣的环境条件下工作的望远镜反射面及光学系统实现细聚焦，进行定位和控制，从而研制了新一代太空望远镜 (NGST)。其镜面面积为哈勃太空望远镜的  $6\sim 12$  倍<sup>[58]</sup>。

ETREMA 公司研制的 Terfenol-D 磁头定位装置，使计算机数据存储增加了 10 倍。俄亥俄电子印刷制版公司里用 Terfenol-D 制成金刚石雕刻头的臂动作器，控制印刷制版雕版头，将刻版速度提高一倍。当然，此类动作器还可以作为玻璃、造纸、塑料和金属生产加工时的定尺精确控制。

(2) 人工智能机翼 美国国防先进武器研究计划局 (DARPA) 和 Northrop Grumman Corp. 先后向 ETREMA Products Inc. 提供 73 万美元，设计和制造 Terfenol-D 人工智能机翼动作器 (马达) 样机。以此驱动飞机机翼中的机构，高效地改变飞机机翼在各种飞行和气流条件下飞行时的形状。新型马达动作部件少 (直线运动)，



维护和保养简单，轻而可靠<sup>[59]</sup>。

(3) 震动控制系统 GMM 动作器可用于主动噪声和震动控制系统。将一个咖啡杯大小的反噪声控制器安装在飞机引擎底座，使它与噪声传感器相连，可将机舱内的噪声降低到 20dB 以下，与豪华小汽车中的噪声水平相当。此项技术若用于汽车，则可使震动噪声降低 30dB。有时，在一些降噪、减震系统中，GMM 同时可兼作动作和震动位移传感器，若使用可编程序控制 (DVSC)，可降低震动噪声 36dB；若使用普通的比例-积分 (PI) 控制，则降低 15dB<sup>[60]</sup>。

主动噪声和震动控制系统由三部分组成：采集设备震动的位移信号并转化为电讯号的传感器，处理信号并将它反馈到动作器励磁装置的电子控制系统，以及产生与原震动大小相等、方向相反、震动频率相等的位移的动作器。这样，就主动抵消了设备本身产生的、不能通过材料和结构自身得以衰减的震动和震颤。这种震颤对于飞机、航天器等是致命的，因为它们一旦发生就很难终止。对于精密仪器、电子光学设备（如巡航导弹上的摄像导航系统等）、天文望远镜、激光全息摄影设备，以及人造卫星和其他宇航器，主动降噪、减震控制系统也都十分有效。

按照 GMM 动作器的控制模式，Terfenol-D 的应变应是磁场和应力的线性函数，但是，在有些应用中应变可能超过  $10^{-4}$  数量级，甚至增大到最大值  $1500 \times 10^{-6}$  左右，这时应变是非线性的，原来的控制模式也就不适用了。为了克服 Terfenol-D 动作器的这一限制，SatCon 等人成功地将 10 : 1 的杠杆行程放大器用于襟翼动作器，解决了直升机旋翼的震动控制问题<sup>[61]</sup>。

#### (4) 燃油注入系统和 GMM 液压泵

① GMM 伺服阀 GMM 伺服阀是将电信号变为液压信号的转换装置，以实现流量或压力的控制。常用的伺服阀的驱动部件主要是电磁铁，图 5-21 是 Urai 设计的采用 GMM 的一种新型伺服阀。它的原理是通过控制线圈中电流的大小使 GMM 棒伸长或缩短，从而控制阀心的开口度，来实现流量或压力的调节。伺服阀心的位移可通过位移传感器反馈回到控制系统，使整个系统形成闭环。直



动式 GMM 伺服阀结构紧凑，精度高，响应速度比电磁伺服阀快，最大输出流量达 2L/min，频宽 650Hz（-3dB）。微型 GMM 伺服阀结构简单、响应快、精度高，可用于微升级精度（ $10^{-6}$ L）的流量精密控制<sup>[63]</sup>。高速微型伺服阀的动作频率可达 2kHz，它产生的作用力很大，甚至可自动清除掉阀内的污物<sup>[64]</sup>。

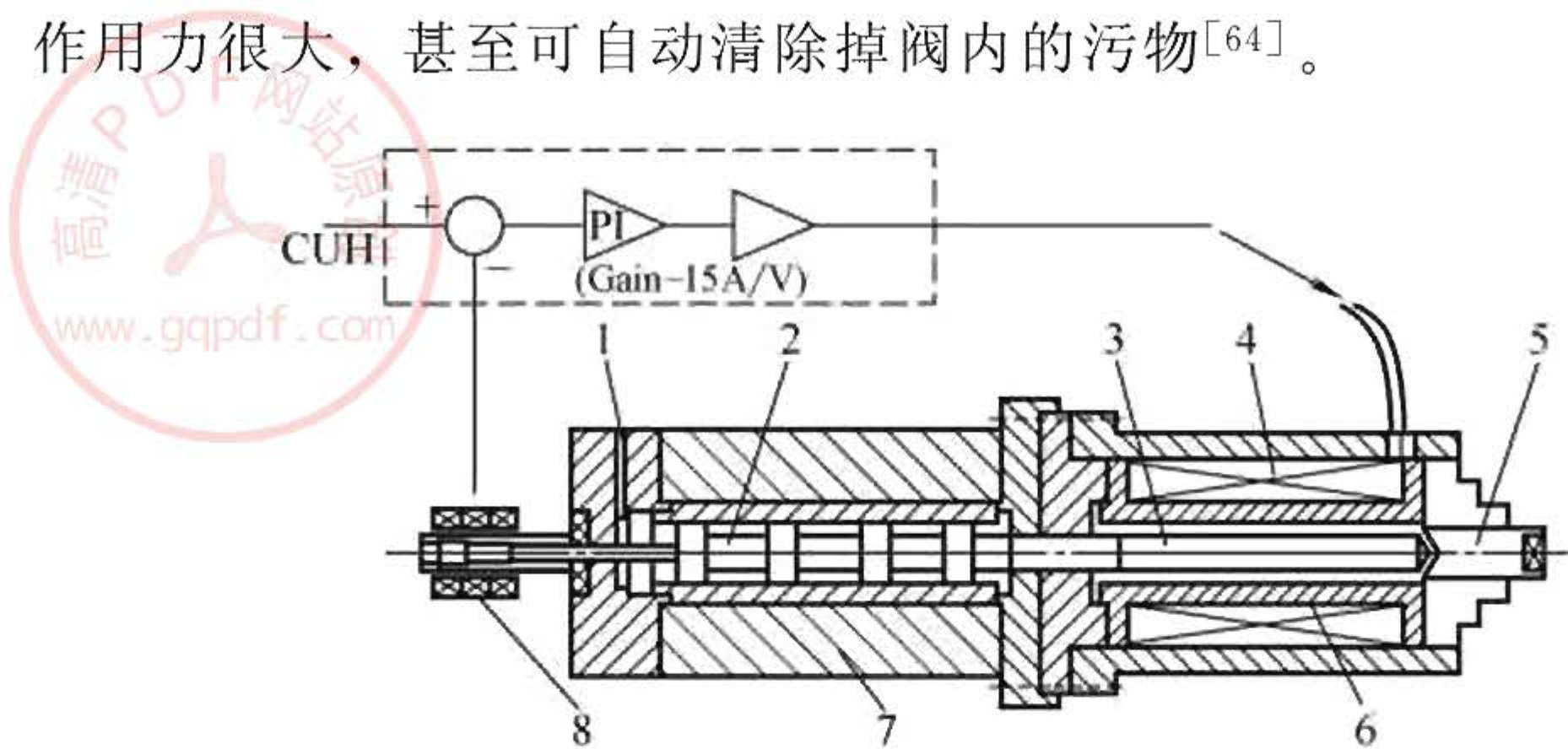


图 5-21 直动式伺服阀<sup>[62]</sup>

- 1—预偏压压力油口；2—阀芯；3—磁致伸缩棒；4—线圈；  
5—调节螺钉；6—骨架；7—阀体；8—位移传感器

② GMM 燃油注入系统<sup>[64]</sup> GMM 燃油注入系统能实现对燃料的即时精密控制，使燃料充分燃烧，降低废气排放的污染。特别是对于大型狄塞耳内燃机和发动机燃油的即时精密控制十分有效。国外已将它用于制造柴油发动机汽车的电喷阀，而常规电磁式电喷阀无法解决废气排放的问题。

瑞典一家公司已将 GMM 用于燃料喷射阀（图 5-22）。它的原理是通过控制驱动线圈的电流，来驱动磁致伸缩为负的棒，提起或放下开启和闭合喷口的针状顶尖。这种设计，省去了连接机械部件，可实现燃油注入过程的快速、高精度和无级控制，优化了燃烧过程，而且也更快、更精确的计算机控制燃料系统甚至排气系统提供了可能。

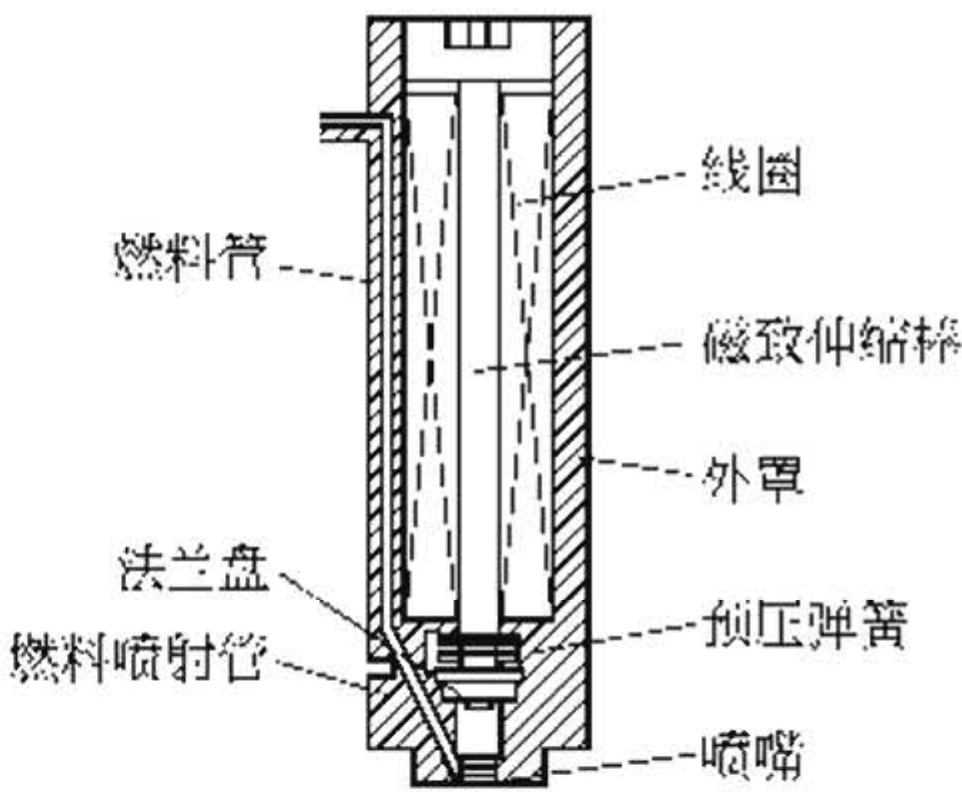


图 5-22 燃料喷射阀



③ GMM 泵 瑞典 ABB 公司设计了有一对 Terfenol-D 棒作为驱动棒的带有止逆阀的流体泵，安装在海底液压系统中，操纵油气阀<sup>[65]</sup>。该泵的功率大而速度快，尺寸小而效率高，只有 GMM 棒和活塞是活动部件，结构简单，输出压力大，磨损小而几乎不用维修，十分可靠。英国北海油田计划用这种强力加压泵装备海底采油系统。以往，海底油田的加压设备安装在采油平台上，通过平台到海底的液压管道向海底油田打压。海底油田在使用海底 GMM 压力泵以后，不再需要液压管道，就可以直接将石油打到采油平台上来。

图 5-23 是薄膜型微型泵<sup>[66]</sup>的原理图，微型泵的驱动部分采用了圆盘状的薄膜型 GMM 微执行器。当垂直于圆盘表面施加一个变化的磁场时，圆盘状 GMM 薄膜将上、下振动，当向上振动时，泵的入口打开，液体流入；当向下振动时，泵的出口打开，液体将以一定的压力流出。流量可通过调节外磁场的频率而改变，当外磁场变化频率为 2kHz 时，泵的输出为 10 $\mu$ L/min。当然，外部磁场的频率不能太高，否则由于泄漏问题将会导致输出压力的下降。这种微型泵的另一优点是，可以采用非接触式驱动，因而，泵的结构和电源供给都很简单。

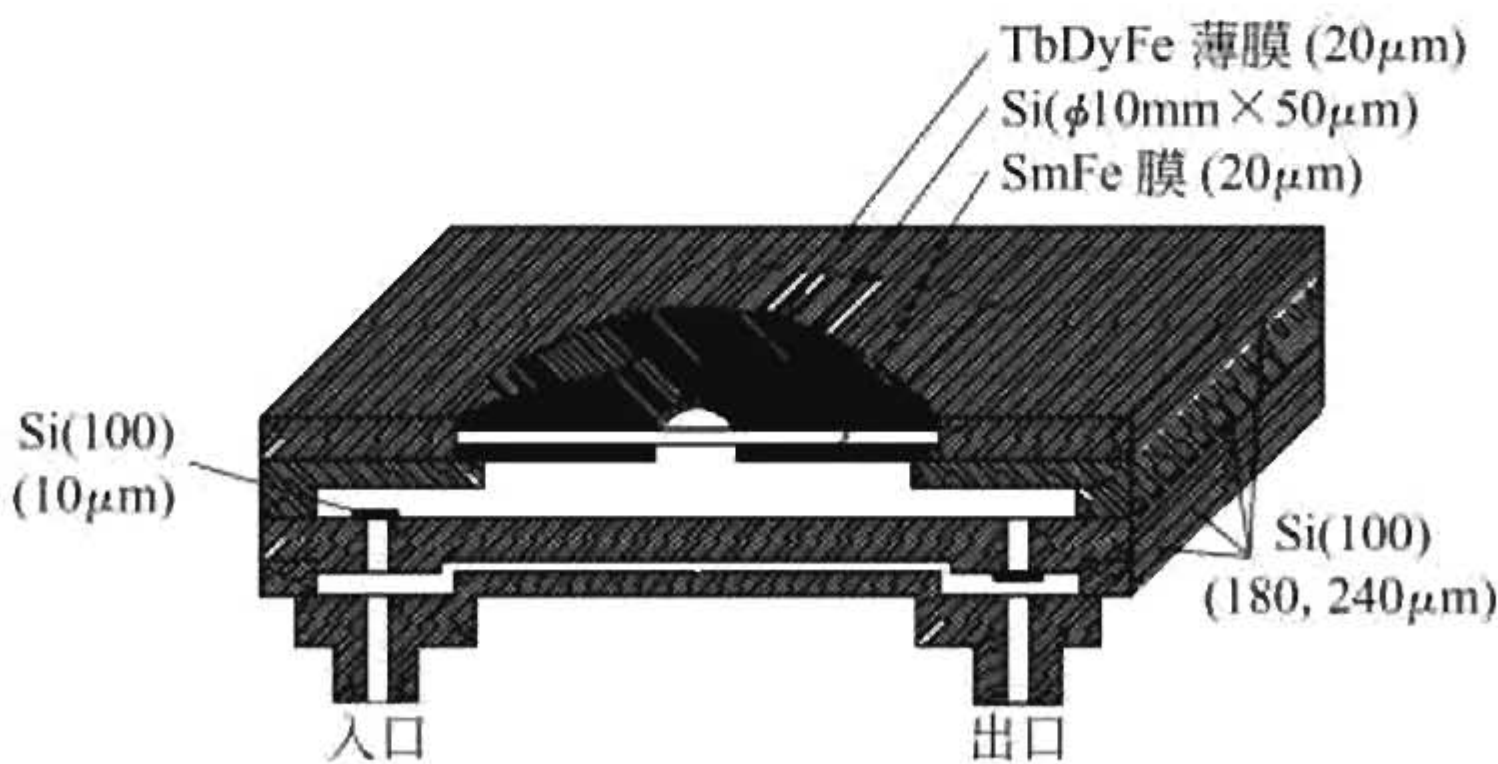


图 5-23 薄膜型微型阀

日本也采用 Terfenol-D 制成了微型隔膜泵，不但精度高，而且力量大，可控范围宽，工作可靠<sup>[67]</sup>。

为了满足美国宇航局对载人飞船宇航员的生命供应系统驱动泵的需求，M. J. Gerver 等人研究设计了采用液压行程放大器的两级驱动 Terfenol-D 泵<sup>[68]</sup>（图 5-24）。解决了压电陶瓷泵电源电压太



高，在太空中容易打弧，不能在低温下工作等缺点。宇航局对泵的性能提出的要求是：流速 30mL/s，压力 34.47kPa，直径 90mm，长 150m，功率 10~15W。

(5) 可遥控的高能、精密智能机械的功率源-微型线性马达

GMM 动作器进一步向高速、大行程方向发展，就成为微型线性马达。微型线性马达按其原理可分为两类。

① 位移累加型马达-英寸蠕动马达

尺寸仅 1in 的线性蠕动马达在 GMM 棒的两端各装有一对闸片，可将 GMM 棒在磁场作用下所产生的伸长转变成为有效的位移，若施加一个交变磁场，每个交变磁场周期内所产生的位移，可以逐一累加而成为马达的长程线性运动<sup>[69]</sup>。

英寸蠕动马达目前已有 Modle 1 型、Modle 2 型、Modle 5 型及改进型（Ambler 马达）等几种型号的产品。其中 Ambler 马达具有较高的速度、较高的动力和效率，能在高速下承受较大的负载，它的行程没有限制。这类产品除了能执行直线运动外，还可执行旋转运动。在 Modle 5 型高频英寸蠕动马达中，驱动元件是用 Terfenol-D 薄片黏结的，因此，交变磁场的频率可大于 15kHz。若将两个 Modle 5 马达垂直装配，就能构成一个转动马达，当交变磁场频率为 3.2kHz 时，最高转速可达 80°/s，角定位的平均偏差为 0.01°。

② 振动型马达 Mori 等人设计的 GMM 振动型马达<sup>[70]</sup>和市场上卖的压电陶瓷超声马达相比，驱动电压低而出力大。前者用电压 10W、电流 4A 和功率为 40W，出力 30000N；后者用 1000V、2A 和功率为 2000W，出力 3500N。图 5-25 为 GMM 振动型马达，激励电流频率 400~4000Hz，电压 1~4V，转速 10~30r/min。

(6) 几种基本的 GMM 执行器元件 Terfenol-D 执行器的结构简单、位移大、输出力强、易实现微型化、并可采用无线控制。流体控制系统中执行器按结构可分为以下几种类型。

① 直接驱动型 这种 GMM 执行器采用 GMM 棒直接驱动执



图 5-24 两级 Terfenol-D 动作器，液压行程放大器



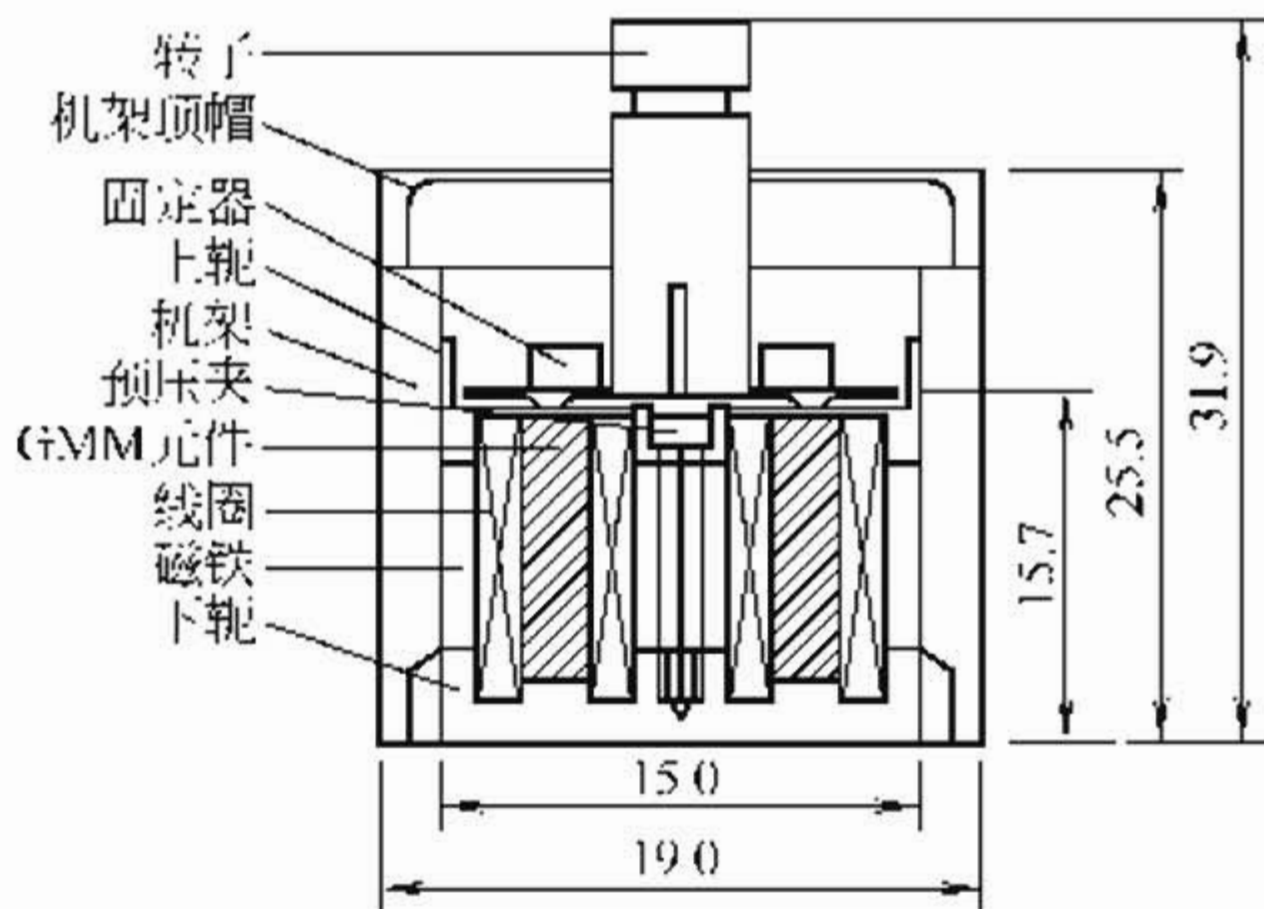


图 5-25 GMM 振动型马达的剖面图

行器，不采用放大机构。其结构如图 5-26 所示。采用压力弹簧对 GMM 棒施加压应力，使其在一定的压力下工作。图中上下两块永磁体用来提供一定的偏磁场，使在合适的线性范围内工作。这种 GMM 执行器的结构相当简单、位移大、输出力强，主要被应用于水声换能器、新型马达、微位移控制器和流体泵等器件中。

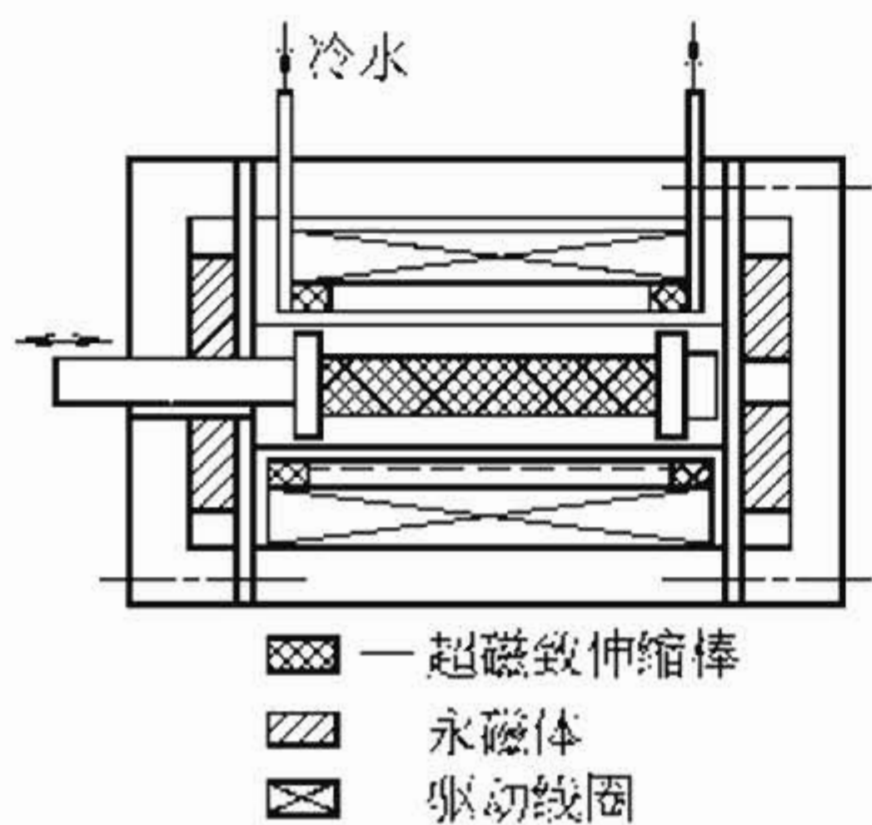


图 5-26 GMM 动作器  
(执行器)

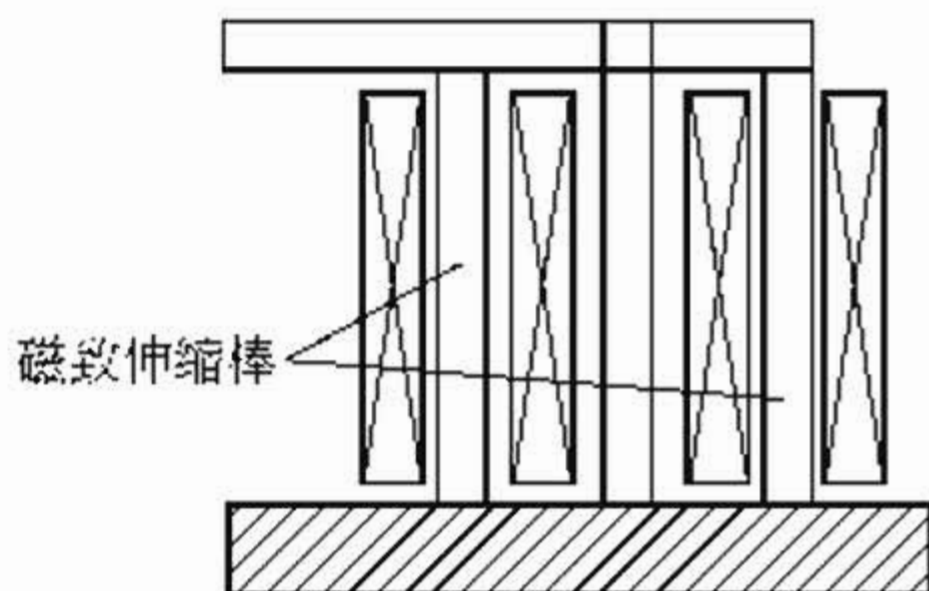


图 5-27 由两根 GMM 棒，磁致伸缩  
一正一负，和预应力杆组成放大器

② 位移（力）放大型 位移（力）放大型 GMM 执行器可分为杠杆放大式和液压放大式两种。杠杆放大式 GMM 执行器通过杠杆机构放大输出的位移或力。此外，还可以采用两种不同类型的 GMM 棒，一根磁致伸缩系数为正而另一根为负，来获得更好的效果。具体原理如图 5-27 所示。



③ 液压放大式 GMM 执行器 液压放大式 GMM 执行器主要应用了流体力学中的帕斯卡定律。图 5-28 是液压驱动 GMM 活塞的原理图。当线圈通电后，GMM 棒伸长，推动大活塞运动，由帕斯卡定律，GMM 棒的伸长量被放大，放大倍数等于大活塞面积与小活塞面积的比值。反之，如果 GMM 推动小活塞，那么输出的力将被放大。

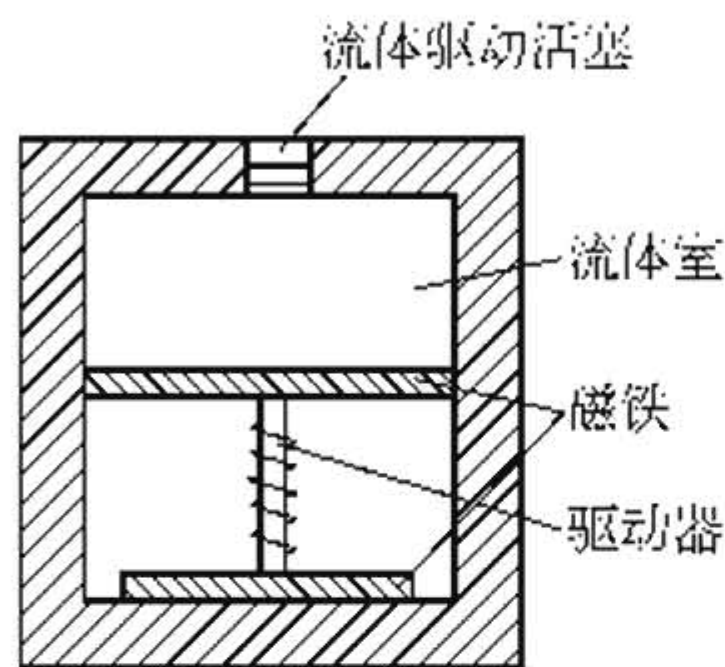


图 5-28 液压放大式 GMM 执行器

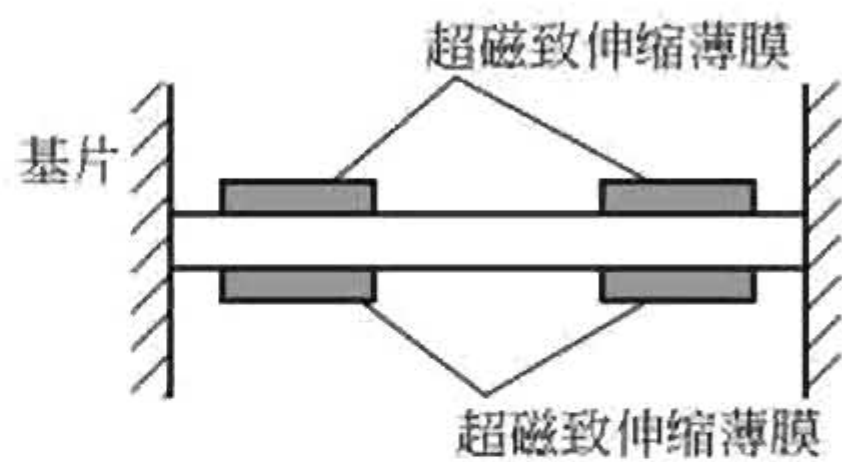


图 5-29 薄膜式磁致伸缩微执行器

④ 薄膜型 在微型液压控制元件中应用较多的是薄膜式 GMM 微执行器，如图 5-29 所示。这类执行器主要采用传统的半导体工艺，在硅片的上、下表面上分别溅射磁致伸缩符号相反的薄膜材料，当施加外磁场时，薄膜将产生变形，从而带动基片偏转和弯曲，实现驱动。与通常的大块磁致伸缩执行器相比，薄膜型 GMM 微执行器成本较低，并且由于两薄膜之间的磁弹性的交互作用，又可使其具有一些新的功能，这对于 GMM 的实际应用具有重要意义。

(7) GMM 传感器

① 无源固态 GMM-PZT 复合磁场传感器<sup>[71]</sup> Spinix 公司和麻省理工大学最近推出了一种利用磁致伸缩效应和压电效应的新型的无源固态磁场（PSSM）传感器（图 5-30），可以取代其他传感器用于信息储存、磁记录读头、非

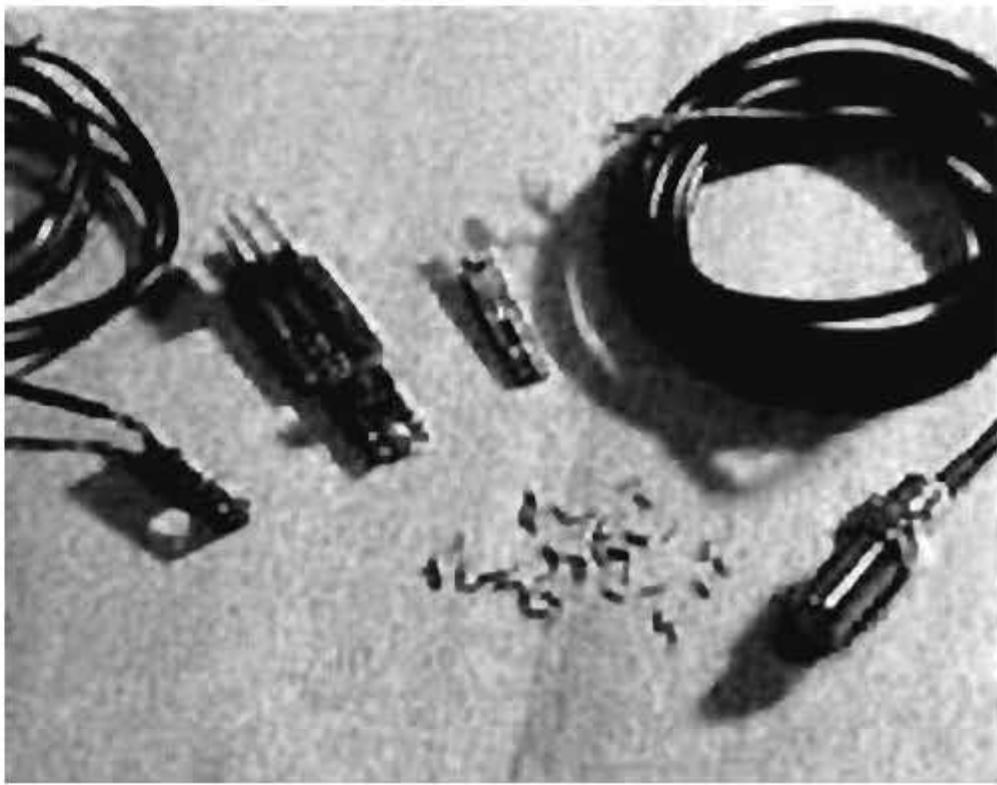


图 5-30 磁致伸缩效应和压电效应相结合的 PSSM 磁传感器



破坏性检验成像、生物医学过程、磁异常的探测、磁监控和探矿等。

PSSM 传感器是由一片压电材料片和一片磁致伸缩材料组合而成的。其基本原理是：外磁场使磁致伸缩片产生一个应变，和磁致伸缩片结合在一起的压电元件受到一个压应力，于是，压电元件发出一个电信号。因此，PSSM 传感器不需要电源，就能很容易地产生原始的电讯号。磁场测量灵敏度 $>1.26\times10^{-4}\Omega\cdot\text{m}$ ，并能集霍耳元件和线圈式磁传感器之所长，尺寸小而无需电源（表 5-9）。PSSM 传感器是从几平方英寸的集成电路晶片上切割下来的 $1\text{mm}\times5\text{mm}\times0.5\text{mm}$  的小片，工业生产时，价格低廉，已成功地用于速度、流量和电流的测定和控制。该新产品有一个重要的特点，可以根据不同应用领域中对传感器的灵敏度和线性工作的磁场范围的要求，通过改变材料性质和传感器结构的办法进行设计。

表 5-9 各种磁场传感器的性能和价格的比较

特 性	线圈式磁场传感器	霍耳元件	GMR 传感器	PSSM 传感器
工业生产的价格	低	中等(包括偏磁场)	高	低
尺寸的大小	厘米级	毫米级	毫米级	毫米级
讯号的灵敏度	(3)(与频率有关)	0.01mV/Oe	1mV/Oe	20mV/Oe
温度稳定性	好	差	可接受	好
输入功率	0	毫瓦级	毫瓦级	0
测量范围/(A/m)	$7.96\sim7.96\times10^4$	$79.58\sim7.96\times10^4$	$7.96\sim796$	$7.96\times10^{-2}\sim7.96\times10^4$

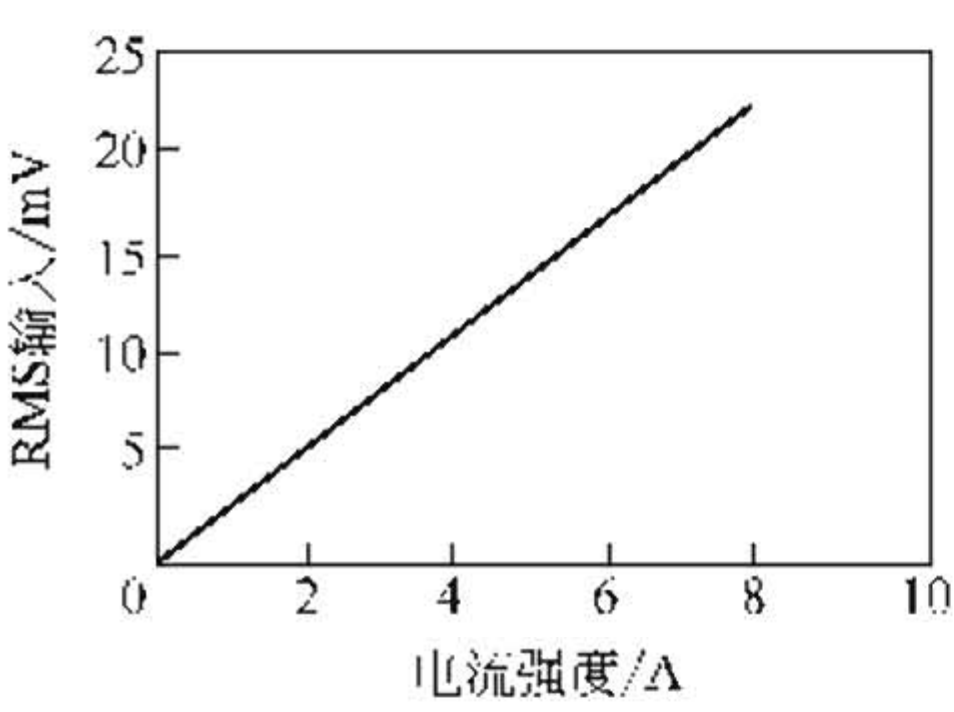


图 5-31 测量 80Hz 交流磁场的两种 PSSM 磁场传感器电流的关系

PSSM 磁场传感器在测定交流磁场时有很高的灵敏度和线性。在  $40\sim160^{\circ}\text{C}$  下测量时，不需要附加任何补偿电路而有很好的温度稳定性。图 5-31 表示两个不同设计的磁场传感器在  $0\sim199\text{A/m}$  和  $0\sim15.91\text{kA/m}$  的磁场线性测量范围内，磁场的测量灵敏度分别为  $3.5\times10^{-4}\Omega\cdot\text{m}$  和  $6.28\times10^{-5}\Omega\cdot\text{m}$ 。图中横



坐标表示 80Hz 交流磁场的大小，纵坐标表示均方根输出电信号。

当 PSSM 传感器作为速度传感器使用时，需要把两个直径 3mm、长 5mm 的 NdFeB 磁体放在待测物体内，磁体之间的距离  $>2.5\text{cm}$ 。由两个磁体先后通过传感器时间间隔的倒数，即传感器的输出信号频率，就可以确定物体的速度。若是在一个轮子上等距离地放置磁体，就可以测定轮子的转速。对于铁磁性齿轮，只要在传感器旁边设置一个偏磁场，在几毫米远（这个距离取决于齿距的大小）的地方就能将它的转速测出来。PSSM 速度传感器能测定的最低速度接近于零（0.1Hz）。

流量测定的两个最重要要求是高的灵敏度和低的功率消耗。PSSM 传感器和线圈式磁传感器都可以很好地满足这两项要求。但是 PSSM 传感器更适合在这方面应用，灵敏度更高，尺寸更小。它在低频下工作时，小流量测定的灵敏度更高。此外，还有一种带微机处理器的流量计可以直接将转子旋转的脉冲信号直接转换为流量。图 5-32 表示在 1/3in 管子中的 4 叶片转子 PSSM 流量传感器的脉冲信号与流量的关系。

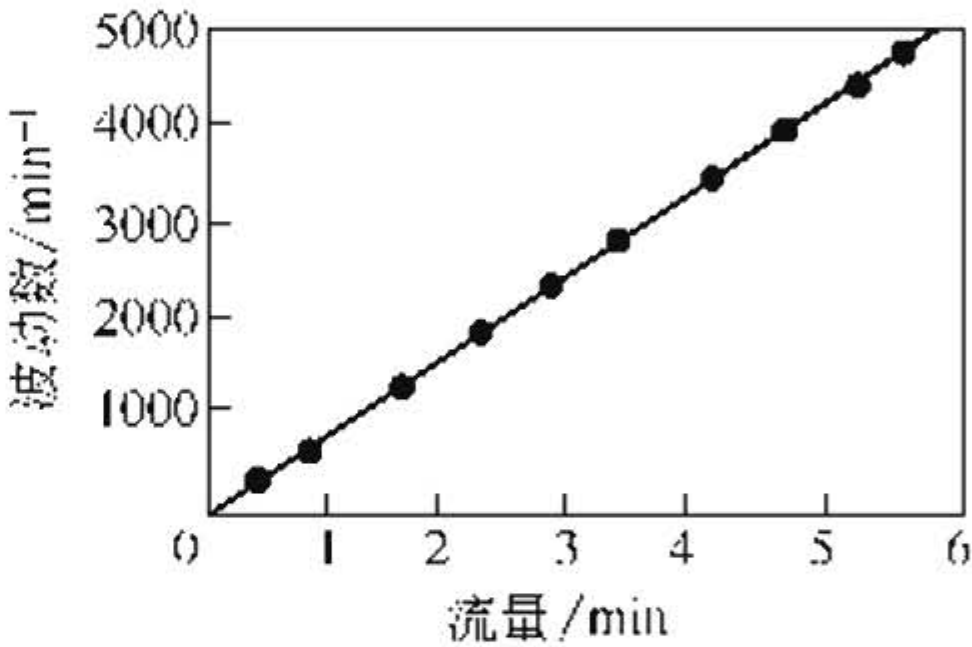


图 5-32 PSSM 流量传感器的脉冲信号与流量的关系

PSSM 在很宽的磁场范围内所测得的电信号是高度线性的，在磁场大于 79.58kA/m 的情况下，仍能保持很好的线性，而且没有零点漂移，不需要温度补偿。因此，非常适合大电流的测量。图 5-33 表示在靠近载流导线处，PSSM 非接触测定的原始均方根输出信号与 50Hz 电流的关系曲线，灵敏度 2mV/A。非常理想。

② Villari 效应和压力传感器 M. J. Dapino 等人提出和深入系统地研究了 Villari 效应磁致伸缩传感器的设计和控制的磁力学模型。这是一个定量地计算在磁致伸缩材料受到直流磁场激发和可变应力的作用时材料磁化强度变化的模型。用这个模型就得到了磁致伸缩换能器在它发射时和被外力驱动时的应变、应力和磁化态之间





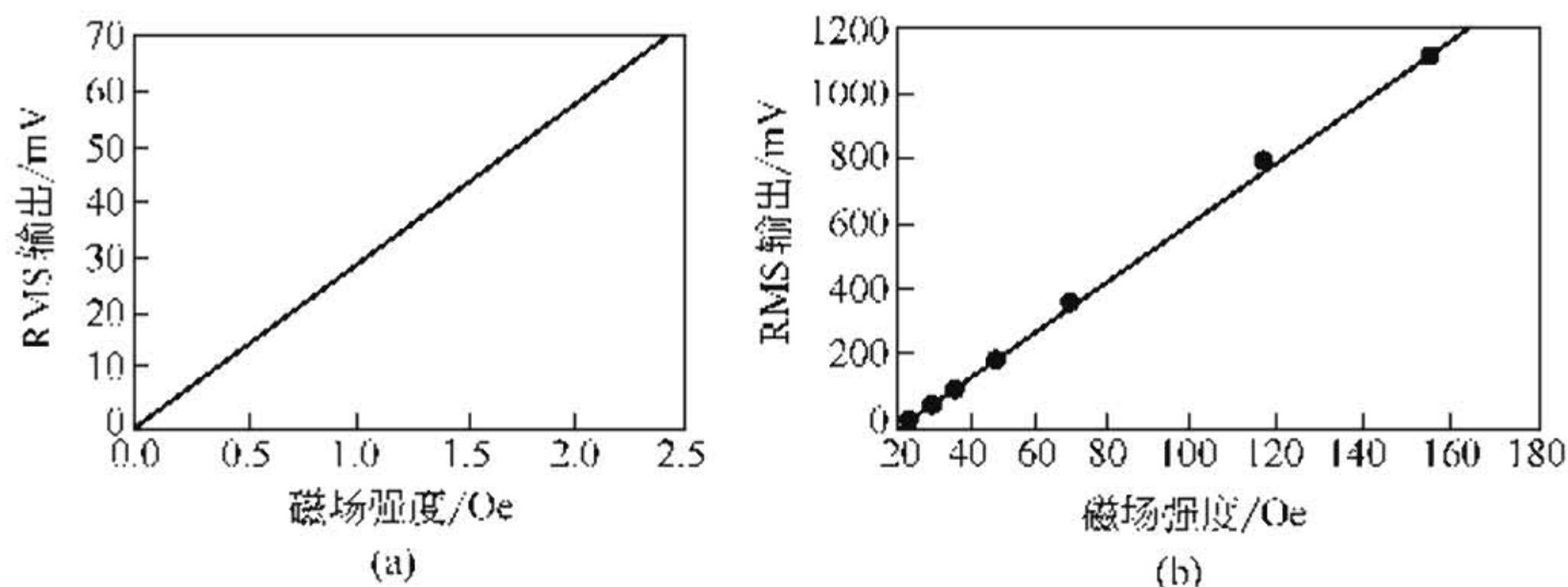


图 5-33 PSSM 传感器均方根信号输出与 50Hz 交流图

的非线性系统的偏微分方程 (PDE)。因为该模型考虑了磁弹性耦合, 所以它可以同时适用于磁致伸缩的传感器和动作器。用这个模型和相应的近似处理方法计算的结果, 和收集到的 Terfenol 传感器的实验数据符合得很好<sup>[72]</sup>。本章中前面提到的磁致伸缩响应的非线性基本关系式(5-1)~式(5-4), 就是磁致伸缩材料作为动作器使用时的磁场、应力、磁化强度和磁致伸缩响应之间的非线性关系的理论描述。

利用磁致伸缩的逆效应, 即 Villari 效应, GMM 可将其所受到的应力和发生的应变转变为材料磁化强度的变化, 通过信号采集和处理系统转换为电信号输出, 可以制成位移、力、加速度传感器。但是根据 Dapino 等人的研究<sup>[72]</sup>, 这不是一朝一夕轻易就能解决的问题, 仍需要进行大量的实验研究工作。迄今为止在已开发的水声声呐系统中没有一个回波接收器是用 GMM 材料制造的事实, 就是一个很好的证明。

③ 袖珍磁强计 利用 GMM 晶体在磁场中能发生应变的原理可制成袖珍磁强计。但是这需要有较宽阔的应变随磁场线性变化的范围, 并必须有材料本身的均匀性、一致性作为保证。

④ 可调谐声波器件 利用 GMM 晶体的弹性模量在磁场中发生变化的现象, 可制成可调谐声波器件。如, 用于雷达和声呐的相位传感器和计算机的存储元件的可变延迟线、滤波器和振荡器等。GMM 在 318.3kA/m 的磁场下, 弹性模量的变化 ( $\Delta E/E_0$ ) 可达



150%，由于声速  $V$  与  $E^{0.5}$  成正比，故声速的变化率 ( $\Delta V/V_0$ ) 可达 60%。对于纯镍的表面声波器件， $\Delta E/E_0$  和  $\Delta V/V_0$  分别仅为 6%~18% 和 3%~9%，而压电陶瓷的表面声波器件，则不能调谐。

(8) 全声道音响系统 英国 Olympia 公司利用 Terfenol-D 的磁致伸缩原理，研制成全声道微型扬声器 Soundbug。它带有橡胶吸盘，可连接于任何光滑表面（如玻璃、金属或木头等），产生出等同于优质扬声器的音响效果。Soundbug 的体积略小于一只电脑鼠标，不但可与 CD、MP3、磁带播放机连接，而且可与便携式录像机、掌上游戏机、笔记本电脑等配合使用。两个 Soundbug 并联在一起，可得到立体声效果。Olympia 公司还计划开发可用于手机通讯、公司会议的相关产品。届时，汽车司机只要将 Soundbug 吸附在车窗上，再也不用戴耳机，便可收听手机的来电。ETREMA 公司已与国际上的三个大的音响公司签订合同，共同开发 Terfenol-D 系列的音响系统。

## 参 考 文 献

- 1 Rittenmyer K. *J Acoust Soc Am*. 1994, 95: 849
- 2 Kavarnos K, MacLaughlin E. NUWC Technical Report 10607. Naval Undersea Warfare Center, 1994
- 3 Moffett M, et al. *J Acoust Soc Am*. 1991, 89: 1448
- 4 Clark A, et al. *IEEE Trans Magn*. 1993, 29: 3511
- 5 Lindberg J F. *Mat Res Soc Symp Proc*. 1997, 459: 509
- 6 Clark A E. Magnetostrictive rare earth-Fe<sub>2</sub> Compounds. In *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1, Wohlfarth E P, ed., 531~589, North-Holland Publishing Co., 1980
- 7 Ullakko K, et al. *J Appl Phys Lett*. 1996, 69: 1966
- 8 James R D, et al. *Materials Science & Engineering*. 1999, A273-275: 320
- 9 Jin X, et al. *J Appl Phys*. 2003, 93 (10): 8630
- 10 Cherechukin A A, et al. The 4th Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing, 2001, 1681~1684
- 11 Guruswamy S, et al. *Scripta Materialia*. 2000, 43 (3): 239
- 12 Sato K, et al. *J Magn Magn Mater*. 1986, 54~57: 875
- 13 Kobayashi T, et al. US 5223046
- 14 Clark A E, et al. *J Appl. Phys*. 1988, 63 (8): 3910



- 15 马如璋, 蒋民华, 徐祖雄主编. 功能材料学概论, 北京: 冶金工业出版社, 1999. 81
- 16 Carman G P, Mitrovic M. *J Intelligent Material System & Structures*. 1995, 6 (5): 673
- 17 Kannan K S, Dasgupta A. Adaptive Materials Symp. Summer Meeting of ASME-AMD-MD, UCLA 1995
- 18 Duenas T A, et al. *Mat Res Soc Symp Proc*. 1997, 459: 527
- 19 Westwood P, et al. *J Appl Phys*. 1990, 67 (9): 4998
- 20 Clark A E, et al. The 1996 ONR Transducer Materials and Transducers Workshop, State College, PA, 25~27 March 1996
- 21 Verhoeven J D, et al. *Metell Trans*. 1987, 18A: 223
- 22 Wu Guang-heng, et al. *Appl Phys Lett*. 1995, 67: 2005
- 23 张茂才等. [110] 轴向取向的稀土-铁超磁致伸缩材料. 见第十届全国磁学和磁性材料会议论文集: 1999. 北京, 1999, 567
- 24 Jiang C, et al. *Materials Science and Engineering*. 1999, B58: 191
- 25 Verhoeven J D, et al. (Iowa State University Research Foundation, Inc. ). US 4849034. 1989
- 26 Verhoeven J D, et al. (Iowa State University Research Foundation, Inc. ). US 4813304. 1989
- 27 Clark A E, et al. US 4763030. 1986
- 28 Proc of the Int Symp on GMM & Their Appl, Tokyo, Nov. 5~6, 1992
- 29 Cao W, et al. *J Appl Phys*. 1992, 72 (12): 5814
- 30 Bi J, Anjanappa M. Smart Structure and Intelligent System. *Orlando FL*. 1994, 3190: 171
- 31 Sandlund L, et al. *J Appl. Phys*. 1994
- 32 Carman G P. *J Intelligent Material Systems & Structures*. 1995, 6 (5): 691
- 33 Fujimori H, et al. *J Magn Magn Mater*. 1993, 124: 115
- 34 Quandt E, et al. *J Appl Phys*. 1994, 76: 7000
- 35 Grundy P J, et al. *J Appl Phys*. 1994, 76: 7003
- 36 Duc N H, et al. *J Appl Phys*. 1996, 79: 973
- 37 Ishio S, Kadowaki S. *J Magn Magn Mater*. 1989, 79: 358
- 38 Hayashi Y, et al. *IEEE Trans Magn*. 1993, 29: 3129
- 39 Quandt E, Ludwig A. *Mat Res Soc Symp Proc*. 1997, 459: 565
- 40 Betz J, et al. *Mat Res Soc Symp Proc*. 1997, 459: 571
- 41 Clark A E, et al. Magnetostrictive Galfenol/Alfenol Single Crystal Alloys Under Large Compressive Stresses. In: H Borgmann, Messe Bremen GmbH eds. 2001, Proc 7th Inter Conf on New Actuators: Germany, 2000, 111
- 42 Kellogg R A, et al. *J Appl Phys*. 2003, 93: 8495



- 43 Yasubumi F, et al. *J Japan Inst Metals*. 2002, 66 (9): 901
- 44 Claessysen F, et al. High Power Magnetostrictive Tonpilz Transducer. In Proc. of the Institute of Acoustics, 1995, 17 (3): 100. Birmingham
- 45 Claessysen F, et al. *IEEE Trans Magn*. 1990, 26 (2): 975
- 46 Moffett M B et al. High-Power Terfenol-D Flex-tensional Transducer AD-A294942. 1995
- 47 Purcell C J. Terfenol-D Driver for the Barrel-Stave Projector. In: M. D. McCollum eds. Proc. of the 3<sup>rd</sup> Int. Workshop on Transducers for Sonics and Ultrasonics Orlando-Florida 1992, 160
- 48 Steel G A. A 2kHz Magnetostrictive Transducer, *ibid.* 250~258
- 49 Dubus B, et al. Low-Frequency Magnetostrictive Projectors for Oceanography & Sonar. In 3<sup>rd</sup> European Conf. on Underwater Acoustics, Heraklion 1996, 1019~1024
- 50 Toshiaki Nakamura, et al. A 20Hz Giant Magnetostrictive Source for Monitoring of Global Ocean Variability. In Int. Symp. Acoustic Tomography & Acoustic Thermometry Proceedings, Tokyo. Japan, 1999, 217~224
- 51 莫喜平. 稀土换能器及其设计. 中国科学院声学研究所博士后研究报告. 2000
- 52 Butler J L et al. *J Acoust Soc Am*. 1993, 94: 636
- 53 肖柏勋. 工程地球物理学进展. 武汉: 水利电力大学出版社, 2000
- 54 Claessysen F et al. in Proc. of 4<sup>th</sup> Int. Conf. on New Actuators (ACTUATOR 94), June 15-17, 1994, Bremen, Germany, 203~209
- 55 Larson L G. Past, Present and Future Prospects of TERFENOL-D. Report of ETREMA Products, Inc. 1997
- 56 Eda H, et al. Proc. Int. Conf. GMM & Their Applications. Tokyo, 1992, 97
- 57 Eda H, et al. Proc. 4<sup>th</sup> Int Conf Ultraprecision in Manufacturing Eng. 1997, 351~356
- 58 Rare Earth Information Center News, Vol. XXXIII, June 1, 1998, 1
- 59 Rare Earth Information Center News, Vol. XXXIII, June 1, 1998, 3
- 60 Goodfriend M, Shoop K M. *J Intell. Materials Systems and Structures*. 1992, 3: 245
- 61 Millot T A. P P Friedmann. Magnetostrictively Actuated Control Flaps for Vibration Reduction in Helicopter Rotors Proc. of the second Int. Conf. on Intell. Materials, June 1994, Colonial Williamsburg. VA. 900~913
- 62 夏春林等. 液压气动与密封. 1997, (2): 2~4
- 63 Clark A E. US 4158368. 1979
- 64 Goodfriend M. *Machine Design*. 1994, 21: 147
- 65 Engdahl G, Molund G. (ABB Atom, Västerås, Sweden). US 4927334. 1990
- 66 Quandt E. *J of Alloys and Compounds*. 1997, 258: 126
- 67 Naoe M, Nakamura S. Proc. Int. Conf. GMM & Their Applications. Tokyo, 1992, 103
- 68 Gerver M J, et al. *Mat Res Soc Symp. Proc.* 1997, 459: 521
- 69 Kiesewetter E K, Roth R C. (Dynamotive Corporation, Richmond, Canada). US 5281875. 1994



- 70 Mori T, et al. Giant Magnetostrictive Vibration Motor. 8<sup>th</sup> Electro-Magnetic Symp. 1996, 252: 85~88
- 71 Yi-Qun Li, Handley R O'. An Innovative Passive Solid-State Magnetic Sensor, 2003
- 72 Dapino M J, et al. A Magnetoelastic Model for Villari-Effect Magnetostrictive Sensors, 2003 [www.mecheng.ohio-state.edu/~dapino/sensor.pdf](http://www.mecheng.ohio-state.edu/~dapino/sensor.pdf)





## 第 6 章 磁控形状记忆合金

随着科学技术的发展,开发具有大应变、高驱动力和快速响应速度的新型驱动器材料已成为材料科学领域的重要研究方向。具有形状记忆效应的材料,是 20 世纪 70 年代发展起来的一种新型功能材料。形状记忆合金作为一种具有驱动能力的新型热敏功能材料,在一定条件下可以发生形状恢复,产生宏观应变和恢复力。自 1960 年美国海军试验室 W. J. Buehler<sup>[1]</sup> 等人首次发现 NiTi 合金的形状记忆效应以来<sup>[1]</sup>,形状记忆合金引起世界各国学者的广泛兴趣,已经发现多种材料具有形状记忆效应,如 TiNi 基、Cu 基、Fe 基等。目前形状记忆合金在基础研究领域及应用开发研究等方面,均取得了巨大进展,被广泛应用于航空、航天、医学、汽车及人们的日常生活等领域,并形成了蓬勃发展的高新技术产业。然而,形状记忆合金虽具有大的可逆应变量及恢复力,但由于其微观机制在于温度场控制的马氏体逆相变,受散热条件的限制,形状记忆合金普遍存在响应频率低的缺点,极大地制约了它在工程中的应用。

稀土超磁致伸缩材料是一种能够在磁场作用下发生可逆应变的材料,也可作为驱动器材料使用。近些年,稀土超磁致伸缩材料的研究获得了迅速的发展,无论在功率转换效率、响应频率及可靠性方面都获得了很大的提高。尽管如此,磁致伸缩材料仍然有诸多难以克服的缺点和局限性。目前室温下超磁致伸缩材料主要是立方 Laves 相 (LP) 稀土金属间化合物  $RFe_2$ , 磁致伸缩系数较大的分别有  $TbFe_2$  [其中 (Tb, Dy)  $Fe_2$  商品称为 Terfenol],  $SmFe_2$  (Samfenol 合金) 和  $DyFe_2$ , 相应的磁致伸缩系数分别为  $1.75 \times 10^{-3}$ ,  $-1.56 \times 10^{-3}$  和  $0.43 \times 10^{-3}$ 。以现有商业化最成熟的 Terfenol-D 为例,其最大磁致伸缩值只达到  $2450 \times 10^{-6}$ ; 而且这类材料还普遍具有 Laves 相化合物脆性高的特点,使得材料机械加工非常困难; 此外稀土金属的价格也比较昂贵,高频下涡流损耗也很





大。所有这些原因均使得磁致伸缩材料的实际应用受到很大的限制。开发具有大可逆应变量、高响应频率的新型智能驱动材料已经成为材料研究的热点问题。

## 6.1 磁控形状记忆合金的概念、定义及原理

### 6.1.1 基本概念

铁磁性材料在居里点和  $M_s$  温度以下，在磁场作用下马氏体变体以迁动马氏体孪晶界面或马氏体-母相界面作再取向，使趋于与外磁场的易磁化方向一致，引起形状应变，取消外磁场使形状回复（回复至单变体易磁化方向），称为磁性形状记忆合金。

在晶体材料中，磁控形状记忆效应表现为：当一定形状的母相样品由  $A_f$  以上冷却至  $M_f$  以下形成马氏体后，将马氏体在  $M_f$  以下施加一定的外加磁场，样品发生一定的形变，随着外加磁场的卸除，伴随着马氏体孪晶界面的逆向推移，材料会自动回复其在未加磁场时的形状，如图 6-1 所示。

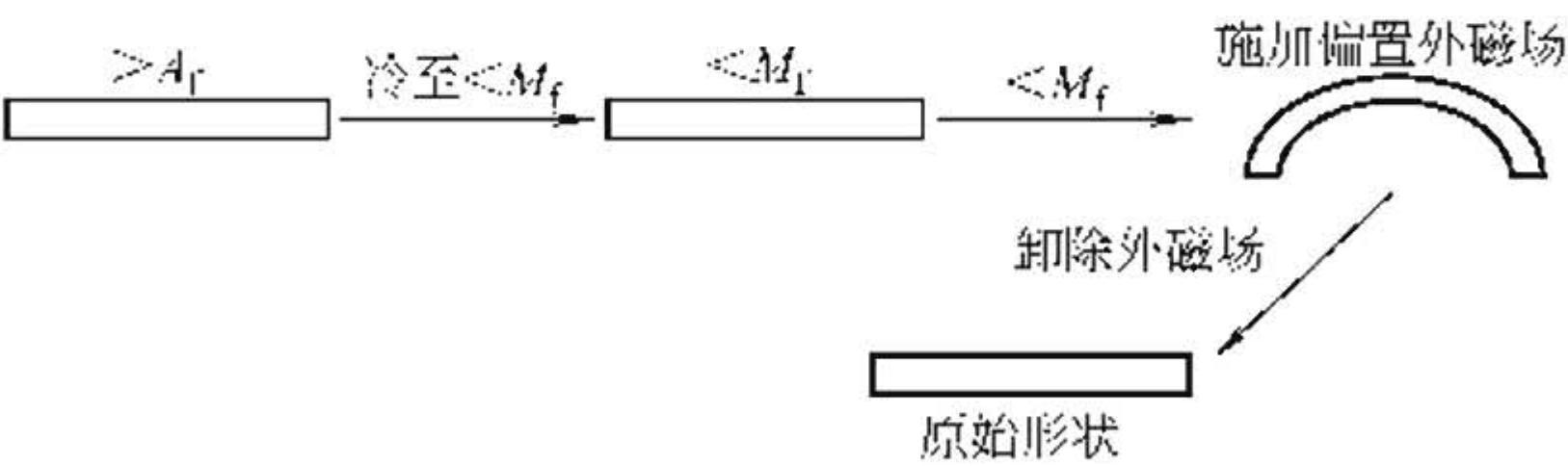


图 6-1 磁控形状记忆效应示意图

### 6.1.2 磁控形状记忆效应微观机制

磁控形状记忆效应的微观机制依赖于两个因素：孪晶马氏体的形成；马氏体相具有高的磁晶各向异性，即磁矩被钉扎在某一特定方向上。

K. Ullakko 等人<sup>[2~5]</sup>认为磁性记忆材料的磁驱动记忆机制在于磁场诱发马氏体孪晶变体再取向及其逆转变过程，其机理类似于传统形状记忆合金中的应力诱发马氏体孪晶变体的再取向及其逆转变过程，图 6-2 所示为磁场诱发相对于外磁场方向处于有利取向的孪晶变体长大模型。



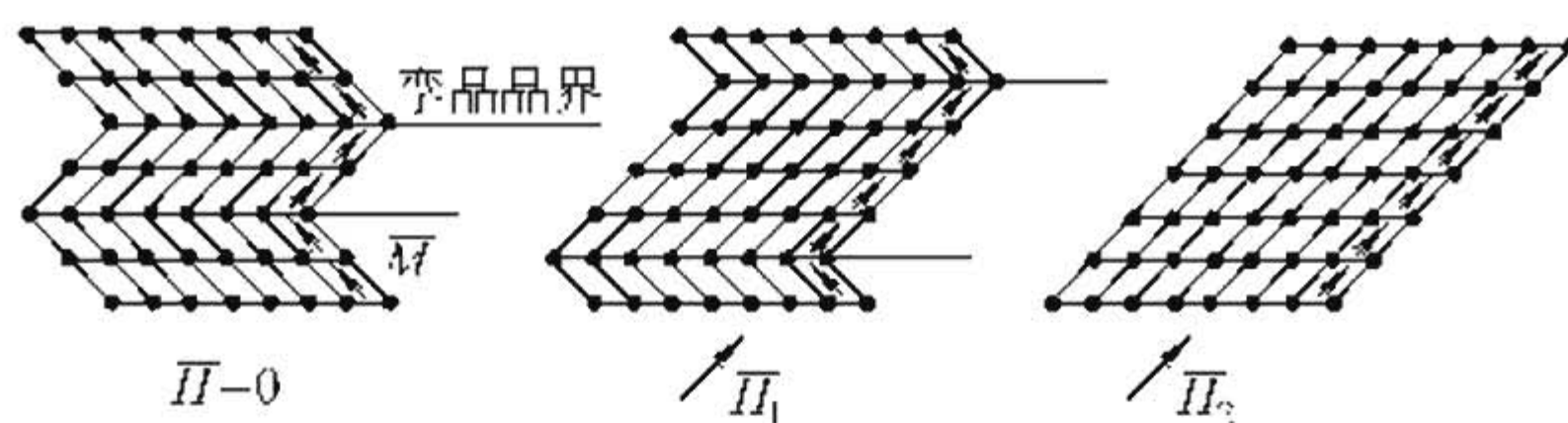


图 6-2 磁场诱发相对于外磁场方向处于有利取向的孪晶变体长大模型

对于 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金，其马氏体转变温度一般低于居里转变温度，因而当 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金冷却形成马氏体后，合金中主要存在 Weiss 铁磁畴与马氏体孪晶畴两种畴结构，二者通过铁弹性耦合作用联系在一起。对于磁晶各向异性能大于或等于孪晶再取向能（即孪晶界面的移动能）的磁性记忆合金，假设其每个马氏体片由单一的孪晶变体构成，该孪晶为单磁结构，且自发磁化强度（ $M$ ）的择优取向平行于外加磁场方向  $H$ 。当合金处于外磁场时，磁畴的自发磁化强度方向将转向外加磁场方向，对孪晶界产生一定的力，如果各向异性能较高而孪晶界面的界面迁移激活能较低，孪晶界将发生移动，导致宏观应变的产生。

在上述模型中，若用  $U_k$  表示材料各向异性能， $E_t$  表示孪晶界面推移激活能（即驱动孪晶界面推移形成变体再取向过程所需能量）， $W$  表示形状记忆合金作为驱动器件使用时所做的功，则只有式（6-1）成立时，磁性形状记忆合金才能够在外场作用下体现出宏观应变。

$$U_k > E_t + W \quad (6-1)$$

O'Handley<sup>[6]</sup> 提出一个简单的磁场驱动孪晶界运动的模型，假设一个单晶体内部仅存在两个孪晶变体，外加磁场将要重新排列磁矩。然而由于高的磁晶各向异性，磁矩很难由其易磁化方向转向外加磁场方向。反之，外加磁场会引起一个变体通过孪晶界运动方式变为另外一个变体，这样会使易磁化轴更好地沿磁场方向排列，这就是磁性形状记忆合金在磁场作用下产生应变的微观机制。图 6-3 中以两个孪晶变体为例描述了磁场驱动孪晶界面运动的过程：

在无外加磁场时，孪晶变体 I 和变体 II 中磁矩的方向会按能量



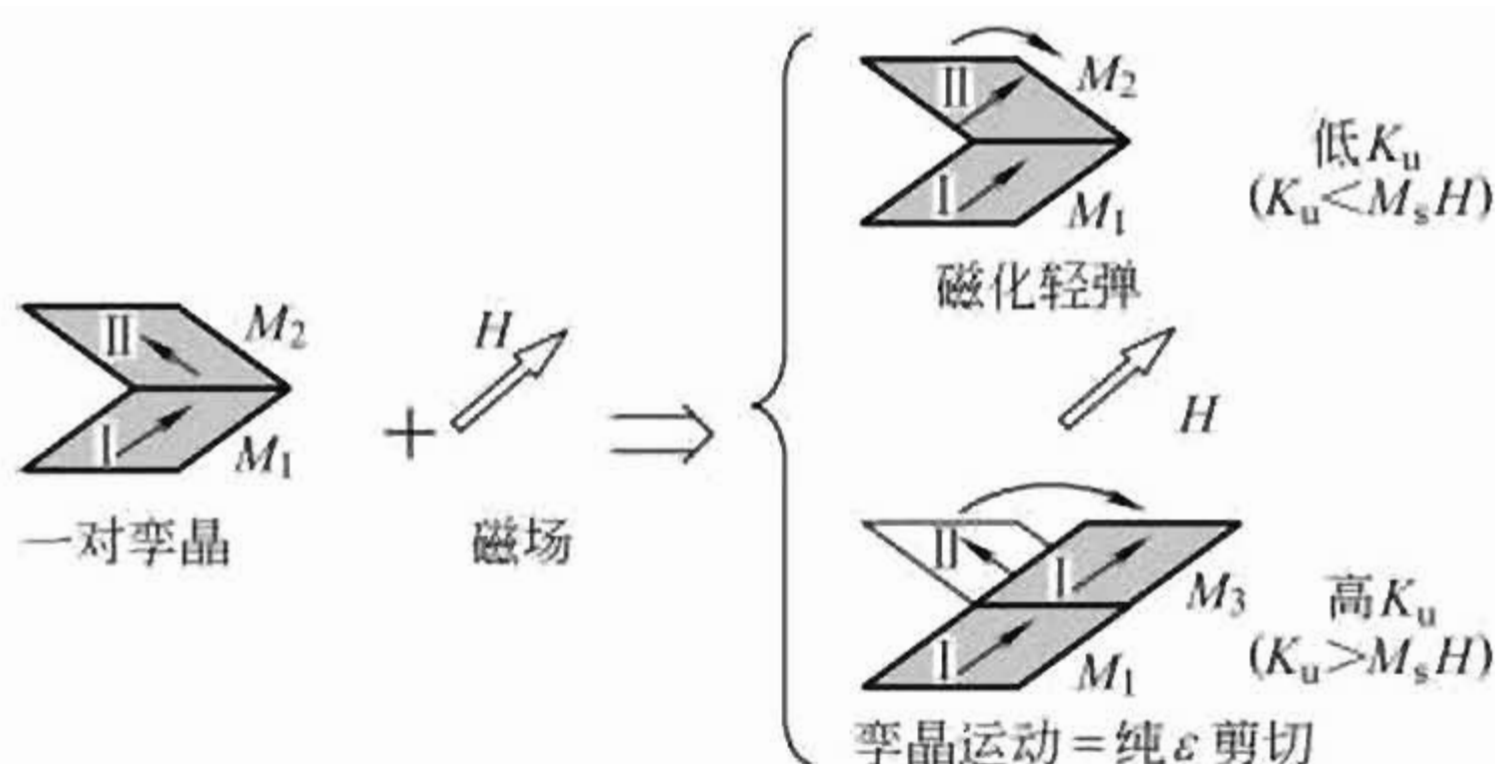


图 6-3 低磁晶各向异性和高磁晶各向异性磁场驱动孪晶界运动的模型

最低的方式排列。当施加外磁场  $H$  时，孪晶变体 I 和 II 中磁矩的方向会趋向于与  $H$  平行。如果磁晶各向异性性能很弱，或者说外加磁场的能量  $M_s H$  远远大于磁晶各向异性性能  $K_u$ ，变体 I 和 II 的磁矩很容易在外加磁场作用下发生转动，并和外加磁场方向保持一致。这种情况下，孪晶界两边变体的 Zeeman 能几乎没有差别，因为变体 I 和 II 的磁矩都沿外场方向排列。所以，孪晶界发生移动的驱动力只能来源于两边 Zeeman 能之差—— $(M_1 - M_2) \cdot H$ 。在这种情况下，界面两侧自由能之差就是磁晶各向异性性能之差： $P = K_u \sin^2 \varphi$ ，其中  $\varphi$  为两个马氏体变体易磁化轴之间的夹角。如果假定孪晶初始位置的各向异性性能都为零，则界面两侧只存在很小的驱动力，无法使孪晶界发生明显的移动，也就不可能产生大的磁感生应变。

当材料的磁晶各向异性很强时，即  $M_s H < K_u$ ，磁场对孪晶界和相界的运动的影响很不相同。当外加磁场作用时，变体 I 和变体 II 磁矩的方向基本不变。于是，孪晶界两边变体之间的 Zeeman 能就不再平衡。而 Zeeman 能之差—— $(M_1 - M_2) \cdot H$ ，提供给孪晶界驱动力，使其发生移动，表现为变体 I 吞并变体 II。在二维平面内我们可以将马氏体变体的磁矩表示为：

$$M_1 = M_s (0, 1), M_2 = M_s (-\sin\varphi, \cos\varphi) \quad (6-2)$$

给这个二维平面施加任意方向的磁场， $H = H(\sin\theta, \cos\theta)$ ，孪晶界两边变体的 Zeeman 能密度将为：

$$g_1 = -M_s H \cos\theta, g_2 = -M_s H \cos(\theta + \varphi) \quad (6-3)$$



这样，孪晶界的驱动力可以表示为：

$$P=-M_s H[\cos\theta-\cos(\theta+\varphi)] \tag{6-4}$$

对  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  系列合金而言，在外加磁场  $H=795.8\text{kA/m}$  时， $M_s H\approx 4.7\times 10^3\text{J/cm}^3$ ，对应的马氏体孪晶界的驱动力  $P$  的数值在量级上同超弹性响应所需要的应变能相当。这说明了在  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金中用外加磁场对马氏体变体进行控制从而得到磁感生应变是可能的。

相界面的移动也是因为外加磁场对奥氏体相和马氏体相的 Zeeman 作用能不同造成的。相界面驱动力的表达式类似于孪晶界驱动力的表达式。相界面移动的结果是非择优取向的马氏体变体向奥氏体转化，而孪晶界移动的结果是非择优取向的马氏体变体向择优取向的马氏体变体转化。

## 6.2 磁控形状记忆合金的分类及相应特性

磁控形状记忆合金显著的特征是在磁场作用下可以产生大的应变，而在磁场卸除后应变得到恢复。磁控形状记忆合金现在仍然处于发展的初级阶段，到目前为止，已发现的磁性形状记忆材料主要包括： $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ， $\text{FePd}$ ， $\text{FePt}$ ， $\text{CoNi}$  和  $\text{FeNiCoTi}$ <sup>[7~9]</sup>。图 6-4 和表 6-1 分别对比了几种形状记忆合金、磁致伸缩材料以及压电陶瓷的能量密度参数和商业参数。

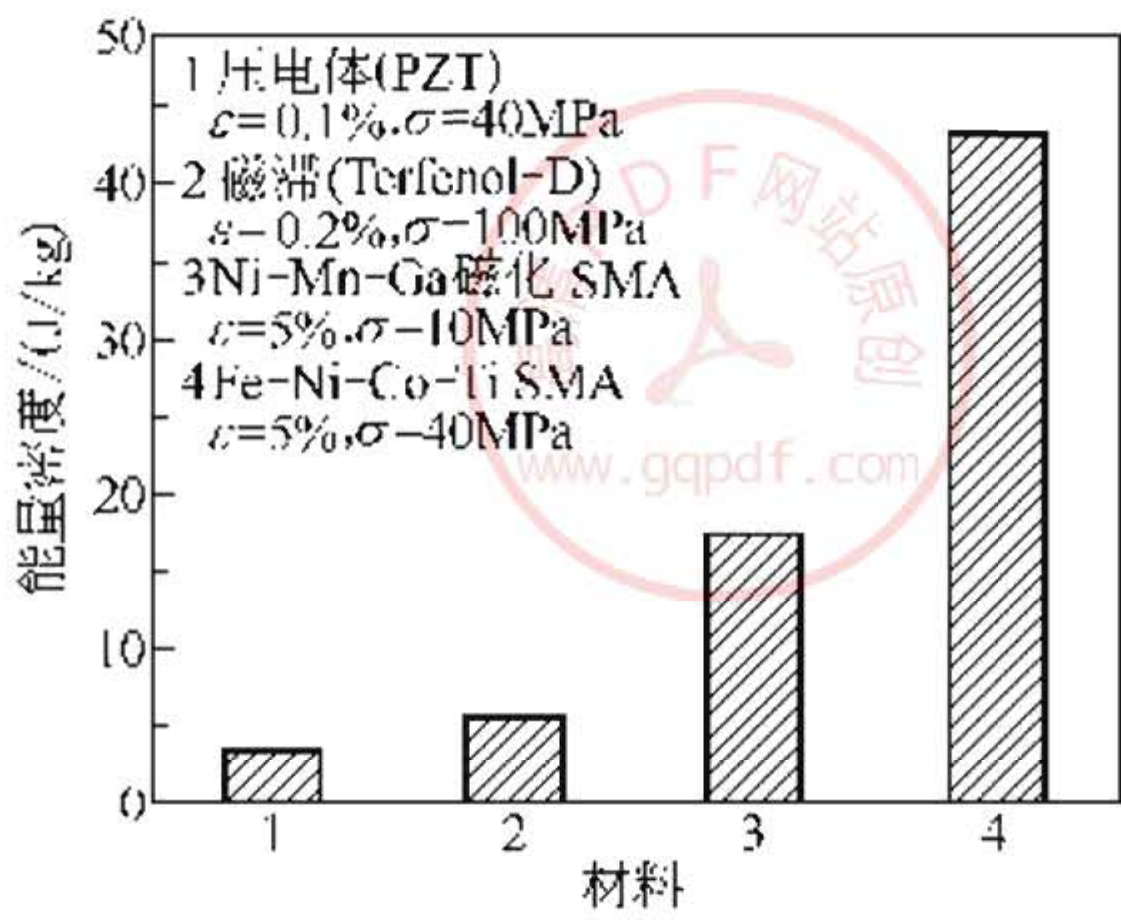


图 6-4 几种磁性形状记忆合金、磁致伸缩材料以及压电陶瓷的能量密度



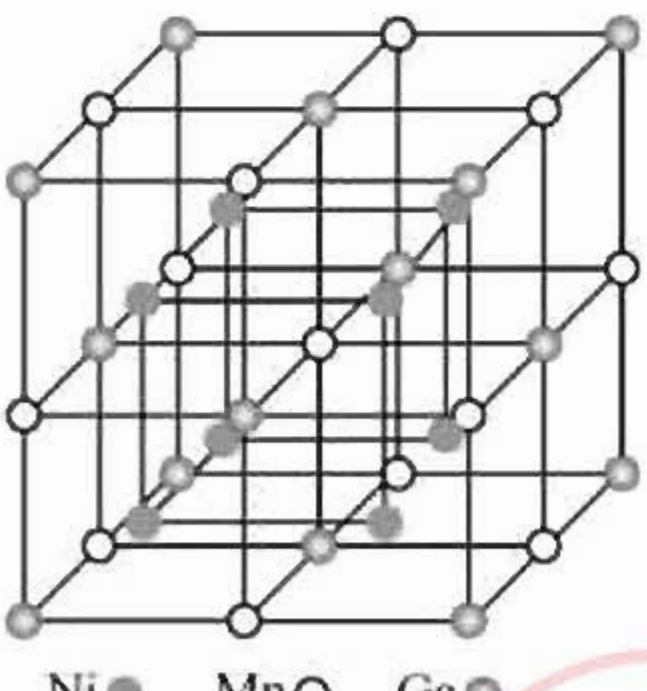
表 6-1 几种形状记忆合金、磁致伸缩材料以及压电陶瓷的参数

项 目	PZT	Terfnol D	Nitinol	Ni-Mn-Ga	Fe-Pd
驱动机理	电场	磁场	温度场	磁场	磁场
最大应变/%	0.13	0.2	2~8	6.6	0.5
弹性模量/GPa	60.6	29.7	28 <sub>M</sub> ,90 <sub>A</sub>	0.2 <sub>M</sub> ,70 <sub>A</sub>	—
输出功	6.83	6.42	252~4032	30	160
使用温度范围/K	253~473	273~523	可调	可调	可调
价格/( \$ /kg)	—	1100	40	110	4400
响应频率/Hz	约 10 <sup>5</sup>	约 10 <sup>4</sup>	约 5	约 10 <sup>4</sup>	—

由图表可见，磁控形状记忆合金不仅具有普通形状记忆合金大应变和高推动力的特点，而且具有响应速度快和效率的优点，有着广泛的工业应用前景。

6.2.1 Ni-Mn-Ga 磁控形状记忆材料

(1) Ni-Mn-Ga 磁控形状记忆合金马氏体相变



Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆材料是目前哈斯勒（Heusler）合金中唯一被发现兼有铁磁性和热弹性马氏体相变特征的材料<sup>[10,11]</sup>。所谓 Heusler 型合金是一种高度有序的金属间化合物，具有立方 L21 结构，空间群为  $Fm\bar{3}m$ ，一般化学分子式为  $X_2YZ$ ，图 6-5 为  $Ni_2MnGa$  母相的 L21 结构示意图。

对非平衡化学计量配比  $Ni_2MnGa$  合金进行 X 射线衍射及选区电子衍射分析发现，由于组成原子（Ni，Mn，Ga）配比发生变化会导致原子占位发生改变，同时，三种组成原子的原子半径大小差不多，它们的散射因子也相差无几，因此在衍射谱及电子花样中很难观察到 L21 有序结构的特征（第二近邻有序度），相反却反映出 B2 结构的第一近邻有序化特征，但人们仍然认为其母相结构与平衡化学计量配比的  $Ni_2MnGa$  母相晶体结构相同。

① Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金的预马氏体相变 研究表



明<sup>[12,13]</sup>，马氏体相变起始温度  $M_s$  大约为 200K 的  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金在冷却时除了存在马氏体相变的内耗峰外，在  $(M_s + 60\text{K})$  左右的温度范围内还存在另一个内耗峰，如图 6-6 所示，同时在该温度范围内还伴随有一系列物理性能的异常变化，如弹性模量、电阻率、中子散射斑等。这表明在该温度区间内合金在冷却过程中发生了两个相

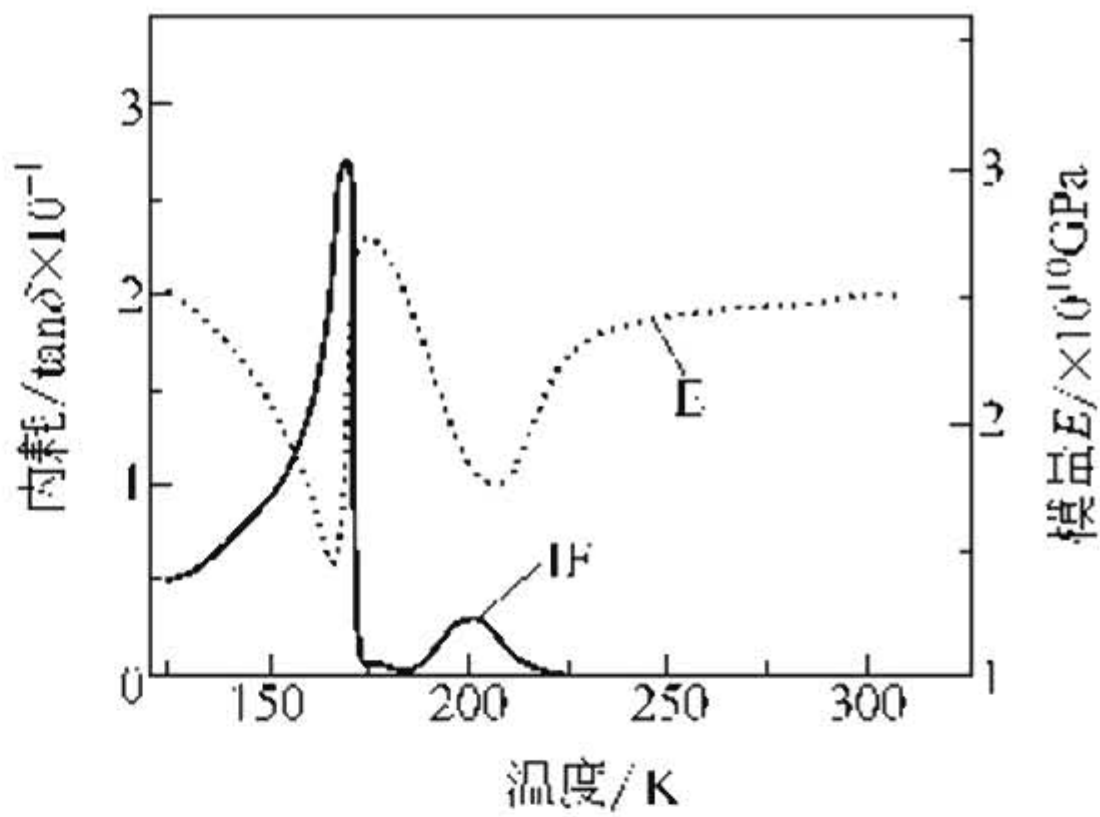


图 6-6  $\text{Ni}_{49.7}\text{Mn}_{24.3}\text{Ga}_{26}$  合金  
冷却过程中内耗 (IF) 及模量 (E)  
与温度的关系曲线<sup>[12]</sup>

对独立的结构转变。低温显微组织观察证实， $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金在该温度区间范围内存在具有微调幅结构的相，该相仍保持了母相立方点阵的对称性，但是其点阵常数则明显高于母相，随着微调幅结构相的产生，非弹性中子散射谱  $q = 0.33$  处出现类 Bragg 峰。DSC 曲线测试表明，该结构相变为弱一级相变，在发生该相变的时候相变热效应很小。目前，一般认为  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  在该温度区间内发生了具有弱一级相变特征的预马氏体转变。弹性模量测试表明，在发生马氏体转变的温度区间存在马氏体晶格软化现象，因此有人将预马氏体转变归因于母相弹性模量软化<sup>[14]</sup>。A. Planes 等人<sup>[15]</sup>研究发现  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  中的预马氏体相变可以在磁场的驱动下进行，并指出这种马氏体预相变可能与磁场和短波声子之间的耦合有关。

② Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金的热诱发马氏体相变  $\text{Ni-Mn-Ga}$  合金在冷却过程中，除了发生铁磁-顺磁转变外，还具有丰富的热弹性马氏体相变行为<sup>[16]</sup>。这种相变过程表现为从母相的立方结构到不同晶体结构低温相的转变。随着化学成分的变化， $\text{Ni-Mn-Ga}$  磁性记忆合金在冷却发生马氏体转变时，可形成 5M、7M、10M 和 T 等多种马氏体<sup>[17~23]</sup>。 $\text{Ni-Mn-Ga}$  材料的马氏体相变仍为一级相变，在发生马氏体相变时，同时伴随有表面浮凸、X 射线及



电子衍射花样的突变、相变热效应、电阻率突变等现象<sup>[24~26]</sup>。

化学计量配比恰当的  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金自高温母相冷却至一定温度时，合金发生热诱发马氏体相变，其 L21 有序结构高温母相 [晶格常数  $a=(0.5822\pm0.002)\text{nm}$ ] 将发生点阵畸变，形成具有体心正方结构的热诱发马氏体 (5M)，马氏体晶格常数为  $a=b=(0.590\pm0.001)\text{nm}$ ， $c=(0.554\pm0.001)\text{nm}$ <sup>[27]</sup>。X 射线衍射分析表明，在发生马氏体转变时，在 X 衍射斑中除了存在主衍射斑点，同时会出现额外的弱衍射斑点，这些弱斑点沿两个平行于倒易点阵  $\langle 110 \rangle_M$  方向排列，其斑点的强度成周期性变化，这些弱衍射斑点将两个主斑点之间的距离平均 5 等分。V. V. Martynor 等人认为这些斑点的产生是由于 (110) 面沿马氏体的  $\langle 110 \rangle [110]$  做周期性调制的结果<sup>[28]</sup>。

当 Ni-Mn-Ga 合金的化学计量配比偏离  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  时，不但合金的相变次序与相变温度会发生改变，而且会形成多种不同晶体结构的马氏体。 $\text{Ni}_{51.2}\text{Mn}_{31.1}\text{Ga}_{17.7}$  合金 ( $M_s=446\text{K}$ ) 在发生热诱发马氏体相变时，形成晶格调制周期为 7 层 (100) 面、晶体结构为体心单斜的马氏体 (7M)<sup>[29]</sup>。加热时发生  $7M \rightarrow \beta_1$  马氏体逆转变，再次冷却时，合金首先发生中间马氏体相变，形成 10M，随着温度的进一步下降才形成 7M，而在随后的加热过程中发生的逆转变马氏体相变则直接由  $7M \rightarrow \beta_1$  (在不完全冷却条件下，为  $10M \rightarrow \beta_1$ )，不存在中间相变<sup>[30]</sup>。 $M_s$  高于室温的 Ni-Mn-Ga 合金冷却发生马氏体转变将形成新的相变产物。 $\text{Ni}_{53.1}\text{Mn}_{26.6}\text{Ga}_{20.3}$  合金在高温母相状态下冷却，在不完全冷却的条件下，合金将形成 T 马氏体 (该马氏体结构为正方形，与 5M 相比无晶格调制)。在随后的加热过程中，将会发生马氏体逆转变，在  $A_f$  点温度以上合金完全转变为母相，再一次冷却时将首先形成  $8M+10M$ ，继续冷却形成 T 马氏体。在随后的加热过程中， $T \rightarrow \beta_1$  逆转变过程是一步完成的 (不完全冷却条件下为  $8M/10M \rightarrow \beta_1$ )<sup>[31]</sup>。

目前，根据马氏体相变产物的不同，一般将 Ni-Mn-Ga 合金分为三类：第一类，合金  $M_s < 270\text{K}$ ，在从高温冷却时发生母相  $\beta_1 \rightarrow 5M$  马氏体转变，但是对某些  $M_s$  温度约为 200K 的 Ni-Mn-Ga 合



金，冷却过程中将出现中间马氏体相变，该中间相变属于弱一级相变；第二类合金  $M_s$  温度在室温附近，当从高温相冷却时主要形成  $5M$  或  $7M$  马氏体；第三类合金  $M_s > \text{室温}$ ，生成  $10M$  或  $7M$  马氏体，还有可能生成  $T$  形马氏体（体心正方结构， $c/a > 1$ ）。

③ Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金的应力诱发马氏体相变 许多母相为  $\beta_1$  结构的合金，如 Cu-Al-Ni 合金及 Ni-Al 合金，不但可以在温度场作用下发生热诱发马氏体相变，还可在外加应力场作用下发生应力诱发马氏体相变，在一定的条件下，还可以发生多级应力诱发马氏体相变<sup>[32,33]</sup>。与一般形状记忆合金相似，Ni-Mn-Ga 合金不仅能够在温度场的作用下发生热诱发马氏体相变，而且可以在外加应力场作用下发生应力诱发马氏体相变。

已有研究表明<sup>[34]</sup>，变形条件对 Ni-Mn-Ga 单晶的应力诱发马氏体相变行为有着重要的影响。沿  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶的  $\langle 110 \rangle \beta_1$  方向拉伸或沿  $\langle 110 \rangle \beta_1$  方向压缩时合金可以发生多级应力诱发结构相变，而当沿  $\langle 110 \rangle \beta_1$  方向压缩时，则只能发生一级应力诱发相变。

当  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶在室温沿  $\langle 110 \rangle \beta_1$  轴压缩时，将发生应力诱发马氏体相变，应力诱发马氏体的  $c$  轴平行于压缩轴，其晶体结构与热诱发马氏体完全一致，为  $5M$  马氏体。当  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶沿  $\langle 110 \rangle \beta_1$  方向拉伸时，也会首先形成  $5M$  马氏体，随着应力的增加，已形成的  $5M$  马氏体将发生晶格对称性以及调幅结构的变化，形成  $7M$  马氏体，所形成的马氏体  $a$  轴方向平行于应力施加方向。若继续增大应力，将形成与  $5M$  马氏体晶体类型相同的  $T$  马氏体。但同最先形成的  $5M$  马氏体不同的是该马氏体的  $c/a > 1$  ( $5M$ ,  $c/a < 1$ )。变形温度对  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶的应力诱发马氏体相变有着重要的影响。在  $289\text{K}$  温度下沿  $\langle 110 \rangle \beta_1$  方向施加压应力时，将直接产生  $7M$  马氏体，而在随后的加载过程中也将形成  $T$  马氏体。而在  $279\text{K}$  的温度下，随着加载应力的逐渐增大，合金将发生  $\beta_1 \rightarrow 5M \rightarrow 7M \rightarrow T$  相变<sup>[35]</sup>。

化学成分对 Ni-Mn-Ga 合金的应力诱发马氏体相变也有明显影响。沿  $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.9}$  单晶的  $\langle 110 \rangle \beta_1$  方向加载应力时，将首



先形成 7M 马氏体，继续增大应力，将形成 T 马氏体。表 6-2 给出了 Ni-Mn-Ga 合金应力诱发马氏体的点阵常数。

表 6-2 Ni-Mn-Ga 合金应力诱发马氏体的点阵常数<sup>[36]</sup>

类型	5M	7M	T
点阵常数/nm			
a	0.590	0.612	0.644
b	0.590	0.578	0.552
c	0.554	0.554	0.552

(2) 影响 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金马氏体相变的因素

① 化学成分对马氏体相变温度的影响 截至目前为止，所有

磁感生应变均是在马氏体态下所获得的，因而马氏体相变温度是 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金的重要物理参量之一，化学成分不仅对 Ni-Mn-Ga 合金的马氏体相变次序、相变产物有着显著影响，而且极大地改变了合金的马氏体相变温度<sup>[37]</sup>。图 6-7 示出了化学成分对 Ni-Mn-Ga 合金  $M_s$  温度的影响规律。由图可见，合金化学成分的变化对其  $M_s$  温度具有如下影响规律：

a. Mn 含量一定时， $M_s$  温度随着合金中 Ga 含量的增加而下降；

b. Ni 含量一定时， $M_s$  温度随着合金中 Mn 含量的增加而上升；

c. Ga 含量一定时， $M_s$  温度随着合金中 Mn 含量的增加而下降。

V. A. Chernenko<sup>[39]</sup>采用能带理论进行了理论计算，并对大量 Ni-Mn-Ga 合金的  $M_s$ ， $T_c$  温度测试结果进行归纳、总结和分析，

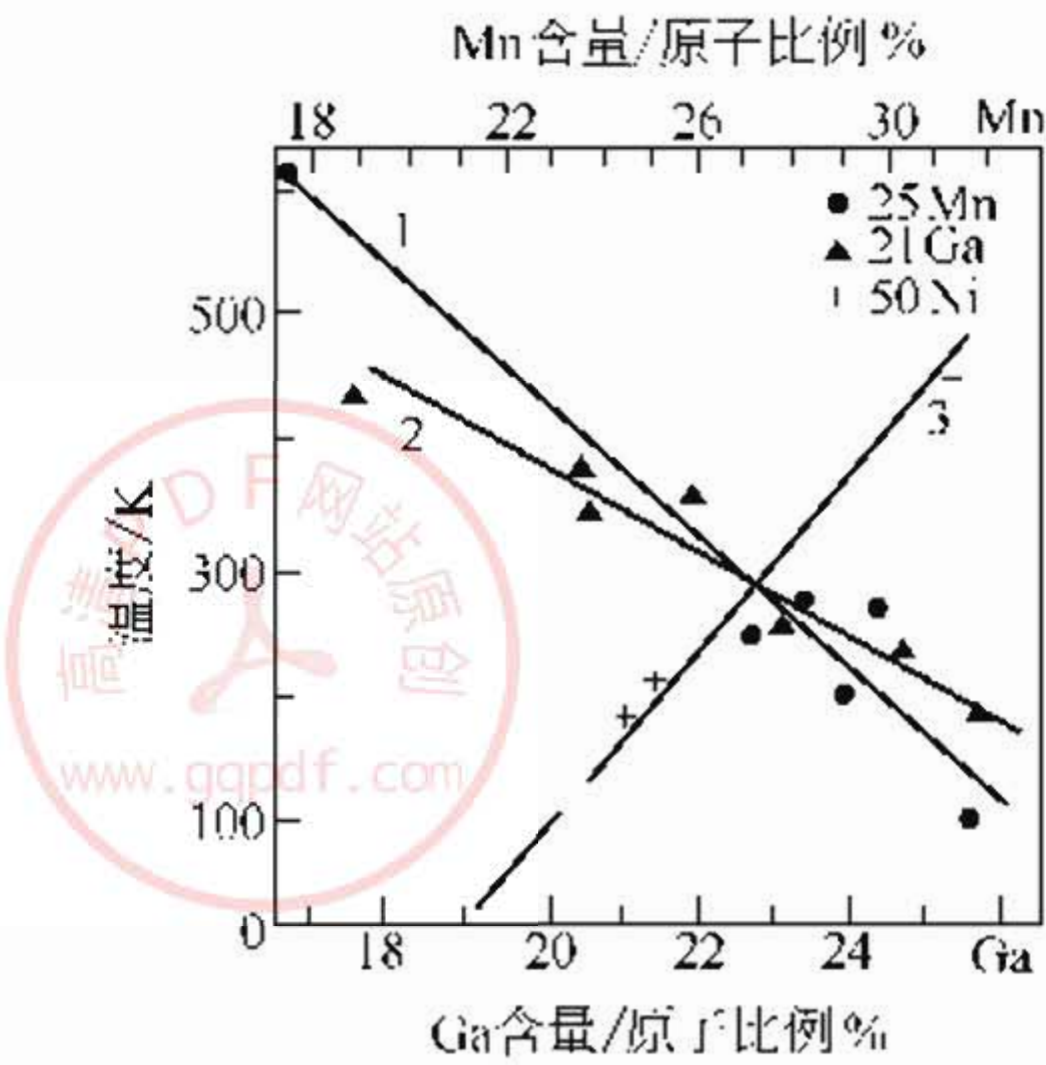


图 6-7 化学成分对 Ni-Mn-Ga 合金  $M_s$  温度的影响<sup>[38]</sup>



发现，Ni-Mn-Ga 系合金的  $M_s$  温度可以用 Hume-Rothery 定律来描述，这意味着 Ni-Mn-Ga 系合金实质上是一种电子化合物，合金的电子浓度和费米面附近的能态密度控制了母相的稳定性。图 6-8 示出了 Ni-Mn-Ga 合金的  $M_s$  温度、 $T_c$  温度与电子浓度 ( $e/a$ ) 的关系曲线。由图可见，依据电子浓度与合金马氏体转变温度之间的关系，Ni-Mn-Ga 合金可以分为以下三组：

- 第Ⅰ组：合金的  $M_s$  温度低于居里温度，且随电子浓度的增加而线性增加，其斜率大约为  $937\text{K}/(e/a)$ ，如图 6-8 中“·”所示；
- 第Ⅱ组：合金的  $M_s$  温度低于居里温度且在室温附近，此时  $M_s$  在  $e/a$  的  $7.55\sim 7.7$  之间，几乎不随电子浓度的变化而变化，只是在电子浓度较大时， $M_s$  略有下降，如图 6-8 中“+”所示；
- 第Ⅲ组：合金的  $M_s$  点高于居里温度，合金的  $M_s$  随合金中电子浓度的增加而呈线性缓慢增加，其斜率大约为  $0.831\text{K}/(e/a)$ ，如图 6-8 中“▲”所示。

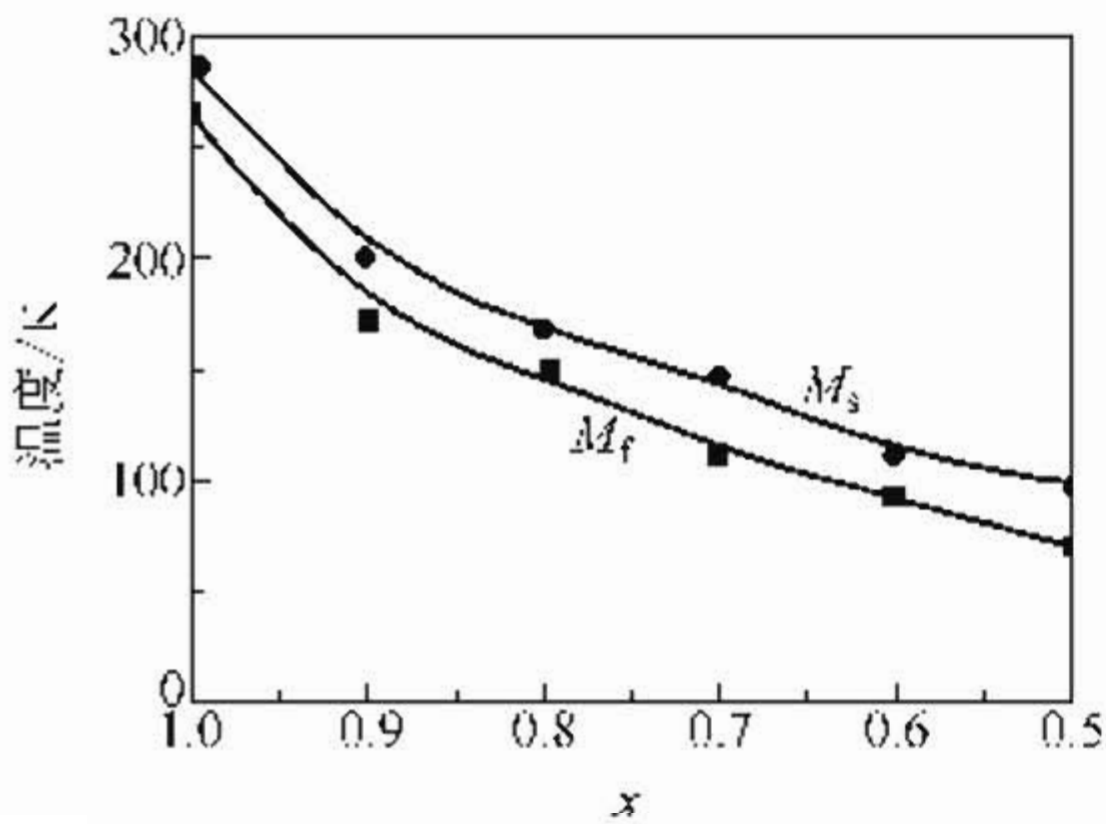


图 6-9  $\text{Ni}_2\text{MnGa}_x\text{In}_{1-x}$  合金马氏体转变温度 ( $M_s$ 、 $M_f$ ) 与  $x$  之间的关系曲线<sup>[40]</sup>

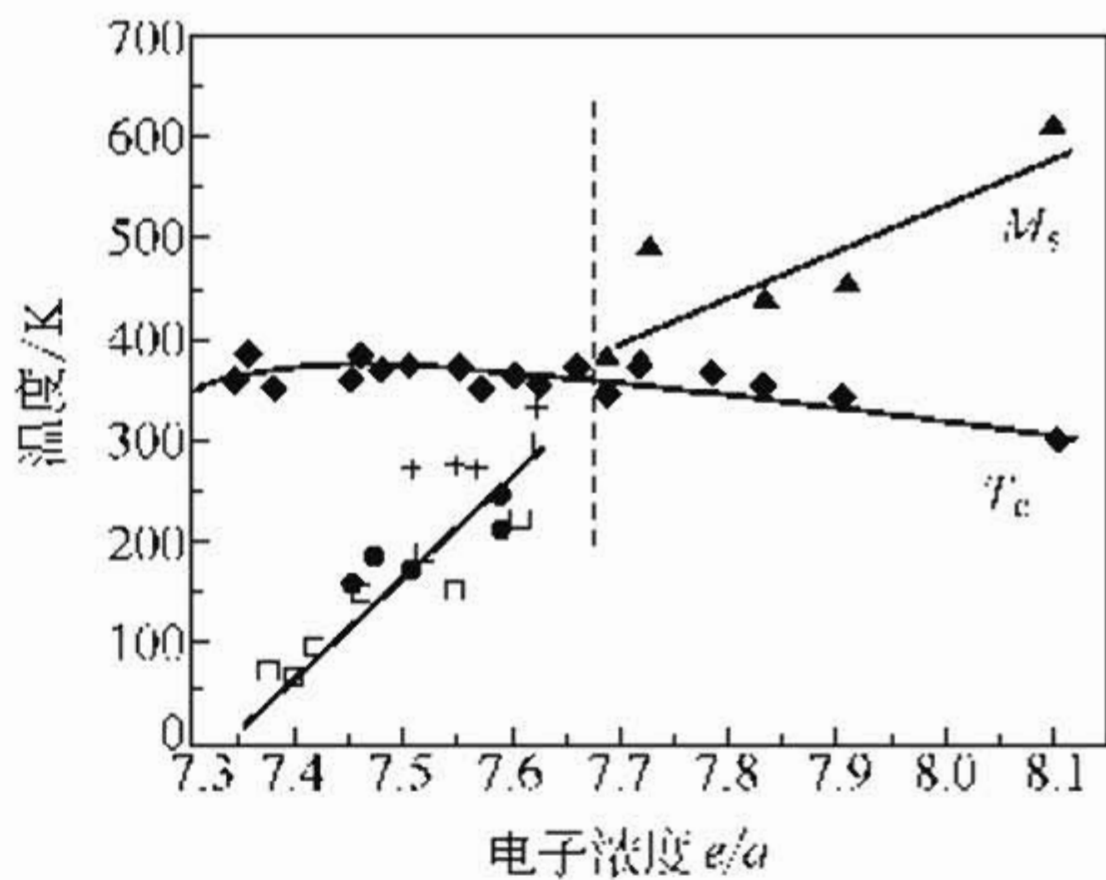


图 6-8 Ni-Mn-Ga 合金马氏体转变温度 ( $M_s$ ) 以及居里温度 ( $T_c$ ) 与  $e/a$  的关系曲线

② 合金元素掺杂对马氏体相变的影响 I. A. Osipenko 等人研究了合金元素掺杂对 Ni-Mn-Ga 合金马氏体相变温度的影响。当向平衡化学计量配比的  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金中加入一定量的 In 元素来代替部分 Ga 元素时，随 In 含量增加，材料的相变温度将向低温推移，如图 6-9 所示<sup>[40]</sup>，



这可能与第四组元掺杂所导致的 Ni-Mn-Ga 系合金晶格常数变化有关。而如果用 Fe、Co 或铜代替一部分 Ni，即使将温度降至 77K，在交流磁化率-温度曲线上也并没有表征热马氏体相变的突变发生，说明此时马氏体相变温度已经降至 77K 温度以下或者不存在马氏体相变。

③ 应力场对马氏体相变温度的影响 对于  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金，其预马氏体转变温度 ( $T_{\text{P} \rightarrow \text{I}}$ ) 随外加应力的增大而降低，而其逆转变温度 ( $T_{\text{I} \rightarrow \text{P}}$ ) 则随着外加应力的增大而升高，如图 6-10 所示<sup>[41]</sup>。V. A. Chernenko 等人<sup>[42,43]</sup>的研究表明  $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.5}\text{Ga}_{23.9}$  及  $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23.6}\text{Ga}_{24.9}$  合金马氏体相变温度随着  $[110]$  方向压应力的增加分别存在  $d\sigma/dT = -11.5\text{MPa/K}$  及  $d\sigma/dT = -11.3\text{MPa/K}$  的变化规律。

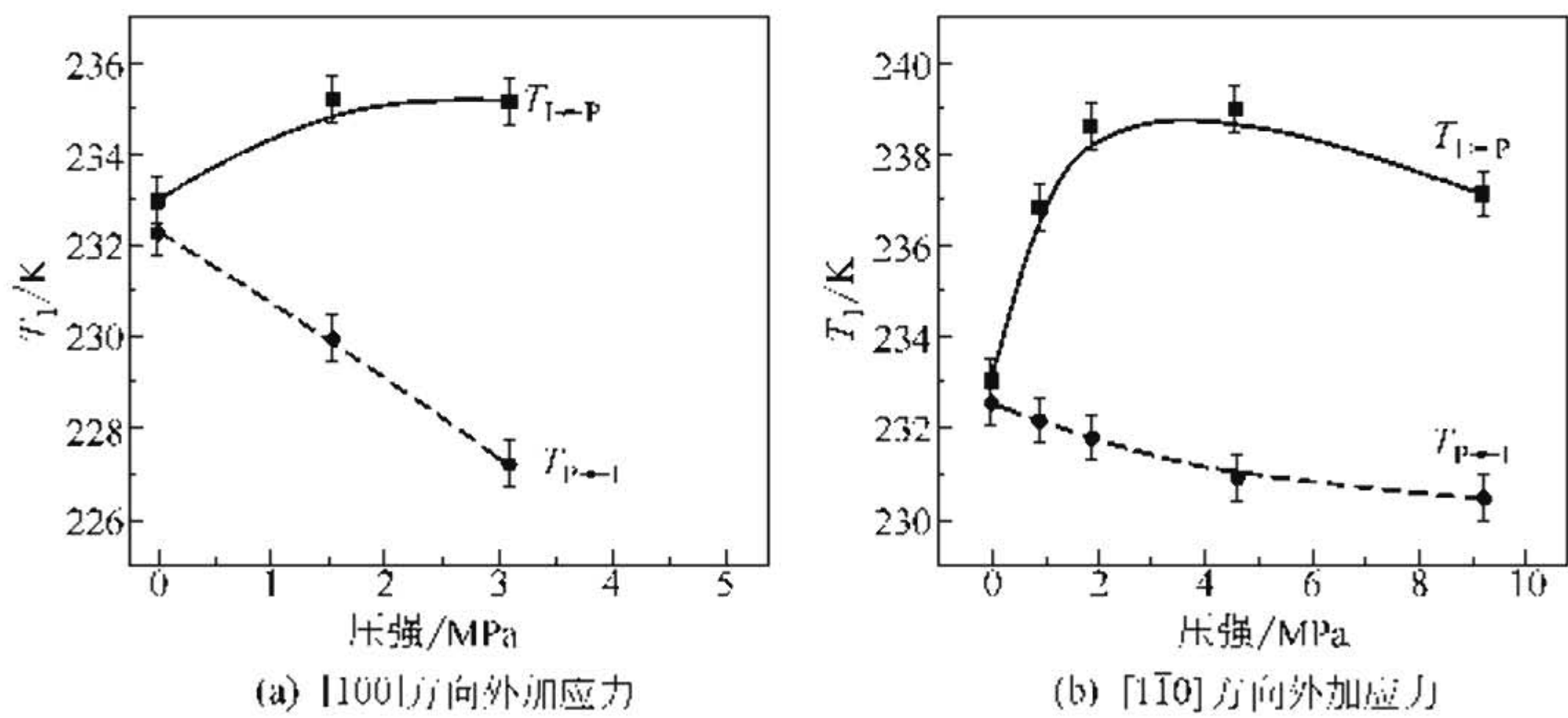


图 6-10  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶预马氏体相变温度随  $[100]$  与  $[1\bar{1}0]$  方向外加应力的变化曲线

虽然合金化学成分可以导致 Ni-Mn-Ga 合金发生不同的马氏体相变，形成不同的相变产物，但研究证实不同化学成分 Ni-Mn-Ga 合金马氏体转变温度均随着等静压的增加而升高，如图 6-11 所示。

V. A. Chernenko 等人利用 Landau 理论讨论了等静压应力场对  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金马氏体转变温度的影响因素，并得到如下方程：

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\mu_0 dT_M}{dP} \frac{dC'}{(dT)_{T=T_M(0)}} \tag{6-5}$$



式中  $T_M$ ——马氏体相变温度；  
 $P$ ——等静压应力；  
 $\Delta V/V$ ——马氏体相变时的体积变化；  
 $\mu_0 = 2(c-a)/a_0$ ——Laudau 理论中序参量的平衡值；  
 $a, c, a_0$ ——正方和立方相的点阵常数；  
 $C'$ ——剪切弹性模量。

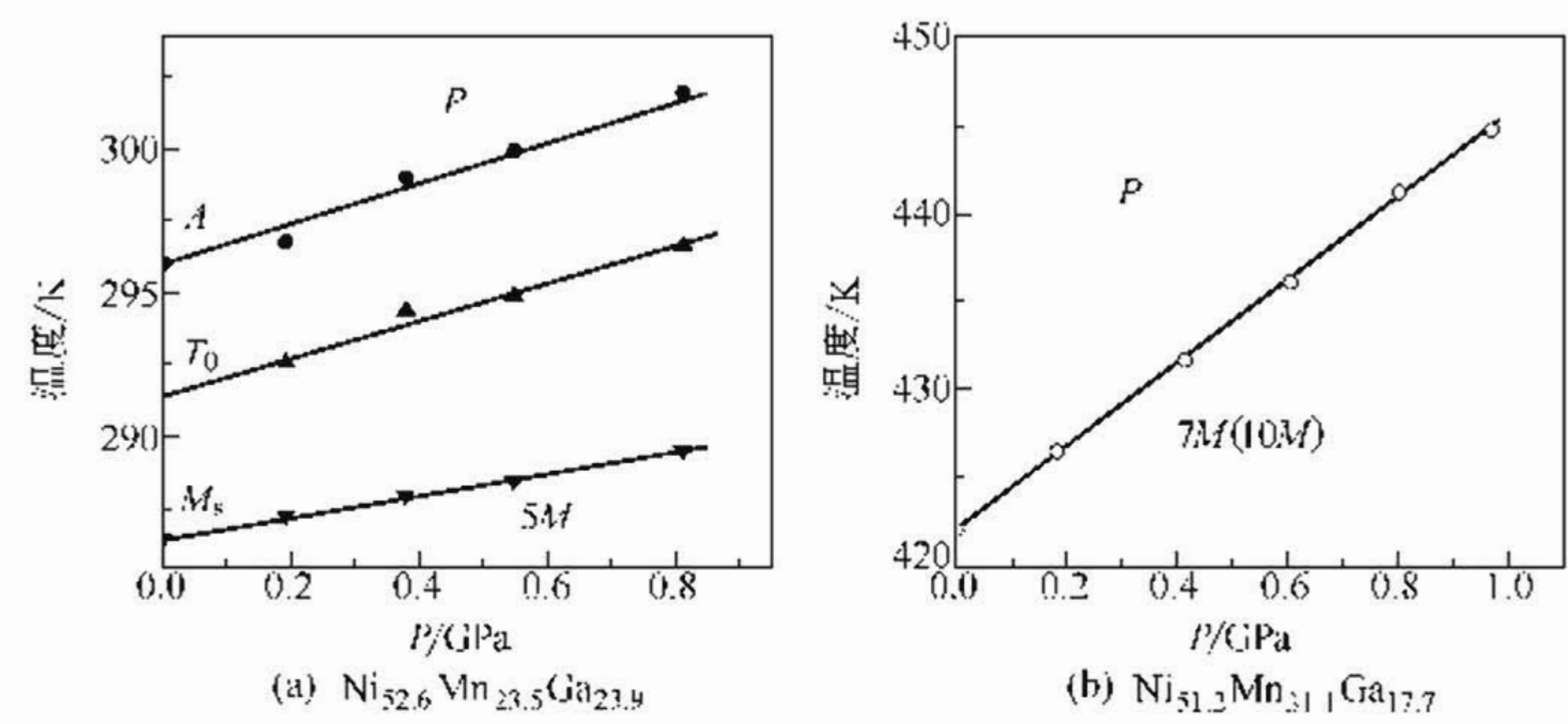


图 6-11 等静压对合金马氏体转变温度的影响

④ 磁场对马氏体相变温度的影响 V. A. Chernenko 等利用 Laudau 理论讨论了外加磁场对 Ni-Mn-Ga 合金马氏体相变温度的影响。在 Laudau 理论下，Gibbs 自由能可表示为：

$$G = G_e - \delta[(2m_z^2 - m_y^2 - m_x^2)\mu_3 + \sqrt{3}(m_x^2 - m_y^2)\mu_2] - M_0 m_i \cdot H \quad (6-6)$$

式中  $\delta$ ——磁弹性模量；  
 $m_i = M_i/M_0$ ——晶体磁化方向的单位矢量；  
 $\mu_2, \mu_3$ ——由下式给出：

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \sqrt{3}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \\ \mu_3 &= 2\epsilon_{zz} - \epsilon_{yy} - \epsilon_{xx} \end{aligned} \quad (6-7)$$

经推导，可以得到：

$$\Delta T_1 = T_{ms}(H) - T_{mx}(0) = 3\mu_2 H \frac{dC'}{dT} \quad (6-8)$$

其中， $\mu_2$  是  $\Delta M = M_0 - M_s$  关于  $\mu_2, \mu_3$  的展开系数。  
 对  $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23.6}\text{Ga}_{24.9}$  合金而言，当在母相  $[110]$  方向施加



12T 磁场时,  $\Delta T_1 \approx 6.6\text{K}$ , 可见即使施加了强度为 12T 的强磁场, 马氏体相变温度的改变也不显著。

(3) Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆单晶磁感生应变行为 材料科学工作者对 Heusler 型  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  的研究始于 20 世纪 70 年代, 长期

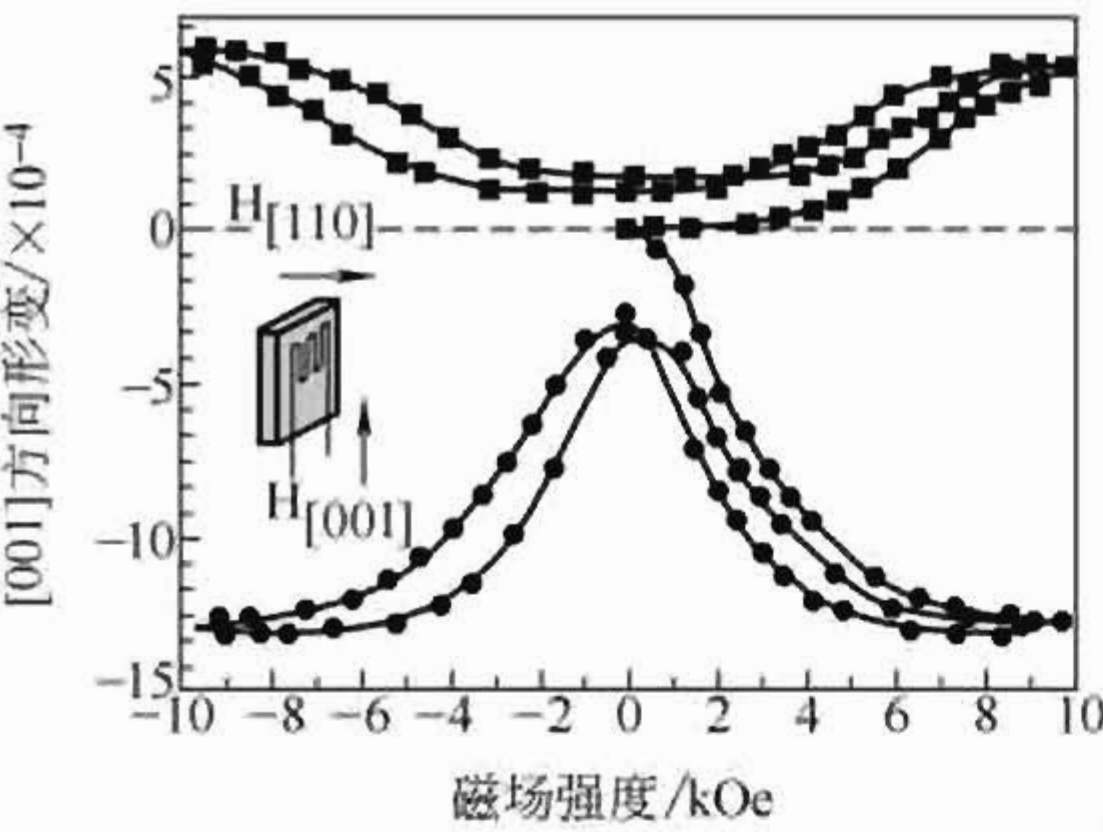


图 6-12  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶在 265K 的应变-磁场的关系曲线

以来,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  材料一直被作为磁性材料进行研究, 直到 1996 年, 芬兰学者 K. Ullakko 等将  $[110]$  取向  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶在 265K 温度下施加 636.62kA/m 的磁场, 随后将磁场旋转至  $[001]$  方向, 使得单晶沿  $[001]$  方向获得约 0.2% 的可逆应变 (如图 6-12 所示), 这种材料才成为具有高响应频率、大

可逆应变的新型智能驱动的候选材料, 也再度成为材料科学和凝聚态物理前沿性研究对象。

① 温度对 Ni-Mn-Ga 单晶磁感生应变的影响 已有的研究表明, 不同的相状态及温度区间对于  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  的磁感生行为有着显著的影响。图 6-13 所示为  $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{29.6}\text{Ga}_{21.4}$  单晶孪晶界面运动临界磁场强度与温度的关系曲线, 由图可见, Ni-Mn-Ga 合金的磁感生应变随温度的升高而减小, 而孪晶运动临界磁场强度则随着温度的升高而降低。G. H. Wu 等<sup>[44]</sup> 的研究也证实 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆单晶在不同的温度区间可获得不同的磁感生应变量, 并发现 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆单晶材料在马氏体相变温度附近具有最大的磁感生应变。

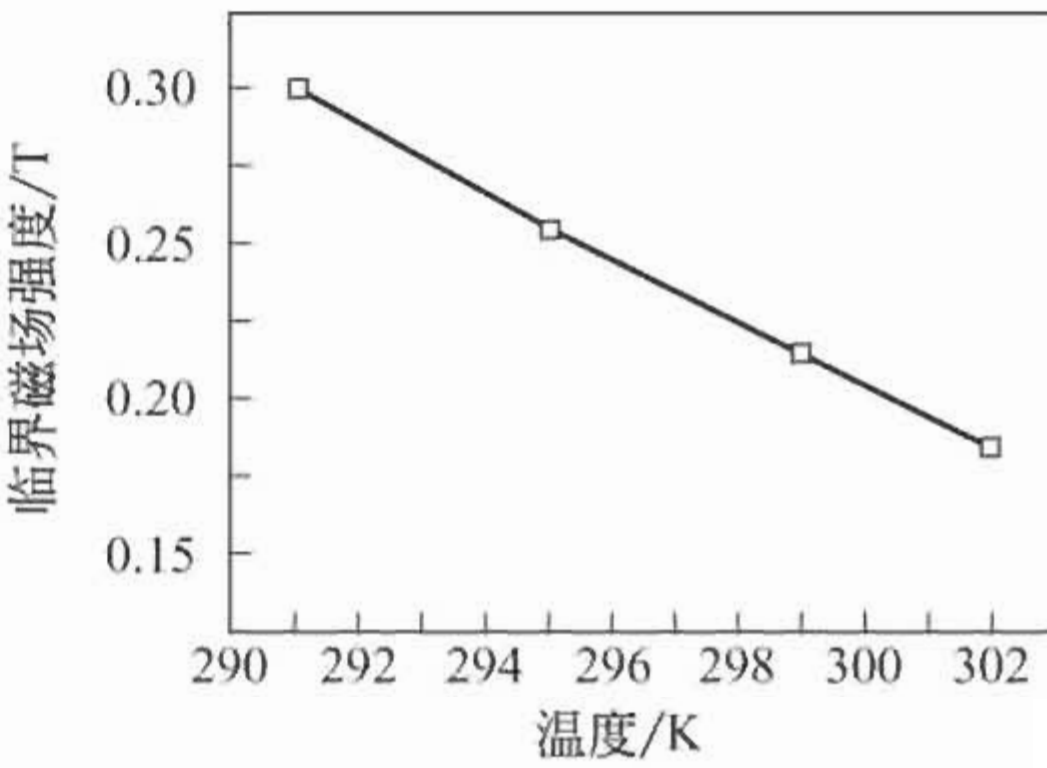


图 6-13 温度对  $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{29.6}\text{Ga}_{21.4}$  单晶孪晶界面运动临界磁场强度的影响



通过测定不同温度下 Ni-Mn-Ga 合金晶体学参数的变化, N. Glavatsky<sup>[45]</sup> 发现材料的点阵扭转系数随着温度的增加呈线性下降, 其斜率与饱和磁感生应变随温度的变化斜率相近, 如图 6-14 所示, 因此认为饱和磁感生应变随温度的升高而降低与温度对马氏体正方度的影响密切相关。

② 加磁-去磁循环对 Ni-Mn-Ga 单晶磁感生应变的影响 已有研究表明, 对 Ni-Mn-Ga 单晶反复施加磁场, 对其饱和磁感生应变及磁感生应变饱和

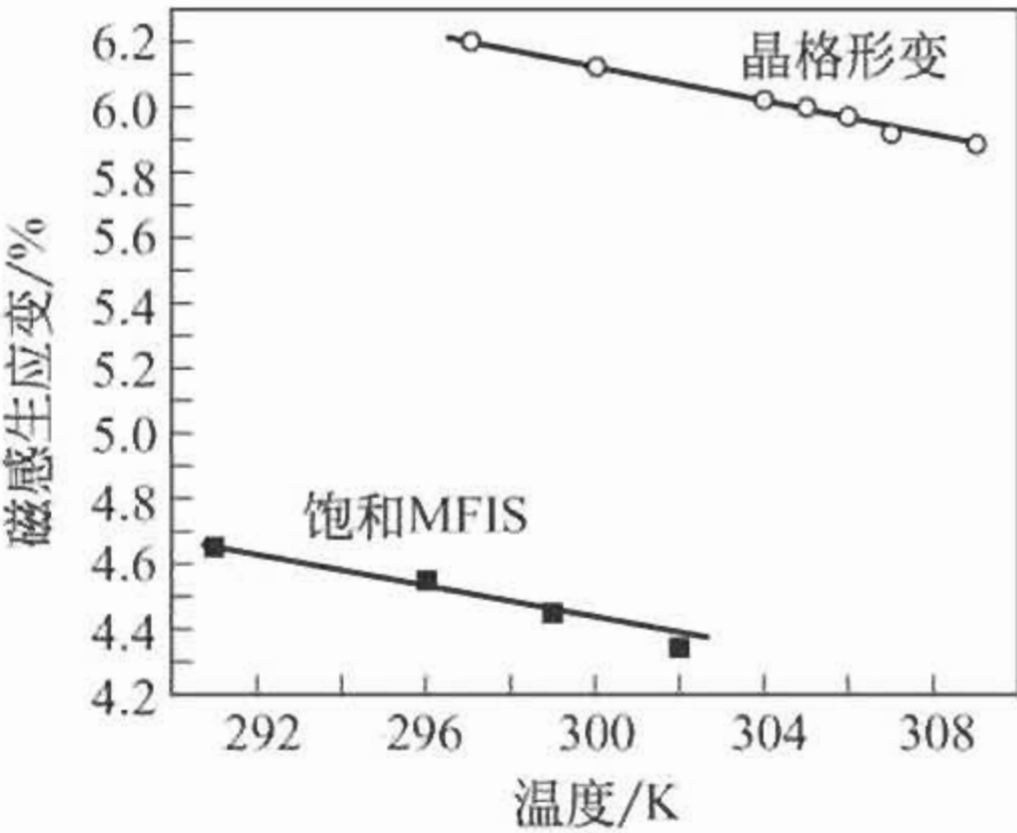


图 6-14 温度对  $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{29.6}\text{Ga}_{21.4}$  单晶马氏体点阵扭曲 ( $1-c/a$ ) 以及饱和磁感生应变的影响

所需的临界磁场均有显著影响。

图 6-15 为加磁-去磁循环对  $[100]$  取向  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  单晶饱和磁感生应变的影响曲线。由图可见, 在循环的初期,  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  单晶的饱和磁感生应变随着循环次数的增加而降低, 当循环次数达到 4 次时, 饱和磁感生应变趋于稳定, 随着循环次数的进一步

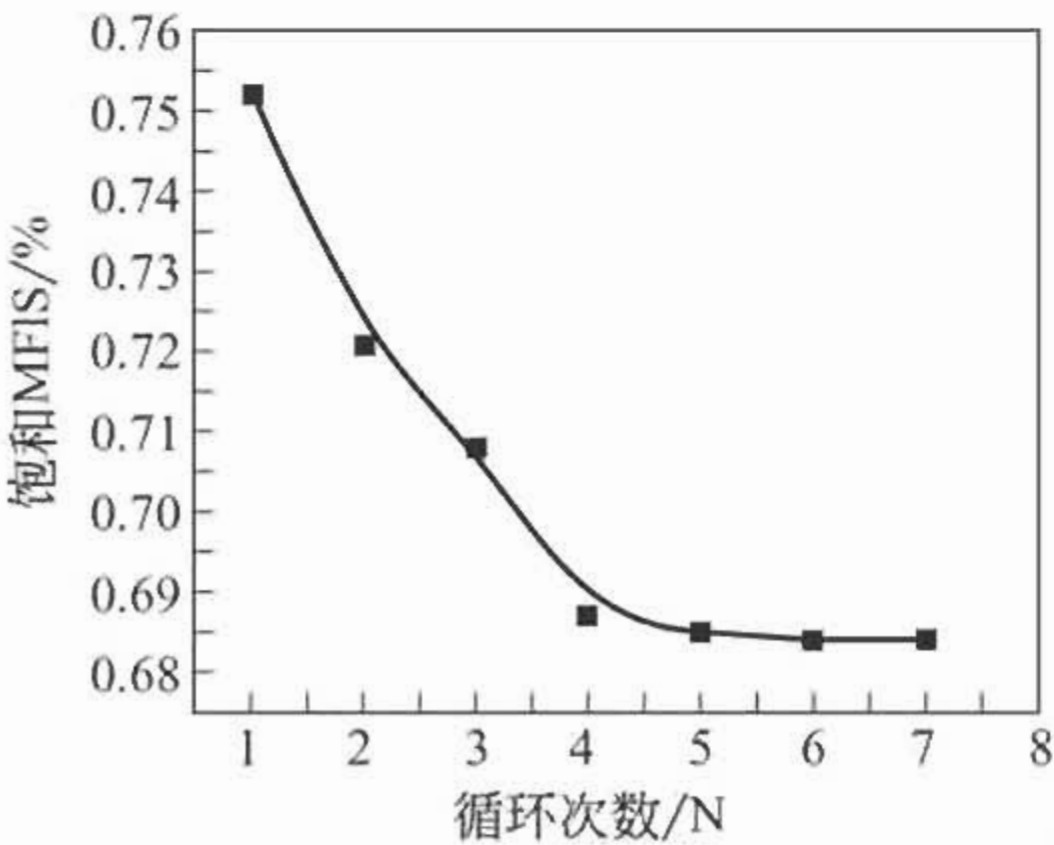


图 6-15 加磁-去磁循环对  $[100]$  取向  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  单晶饱和磁感生应变的影响

增加, 饱和磁感生应变几乎不随循环次数的增加而变化。

图 6-16 为加磁-去磁循环对  $[100]$  取向  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  单晶在平行  $[100]$  方向外加循环磁场作用时所测得的磁感生应变临界饱和磁场  $H_{\text{sat}}$ -循环次数之间的关系曲线。从图中可以看见, 在循环初期, 随着循环次数的增加, 磁感生应变饱和磁场呈近线性增加, 当循环次数达到 4 次后, 磁感生应变达到饱和所需的磁场趋于稳



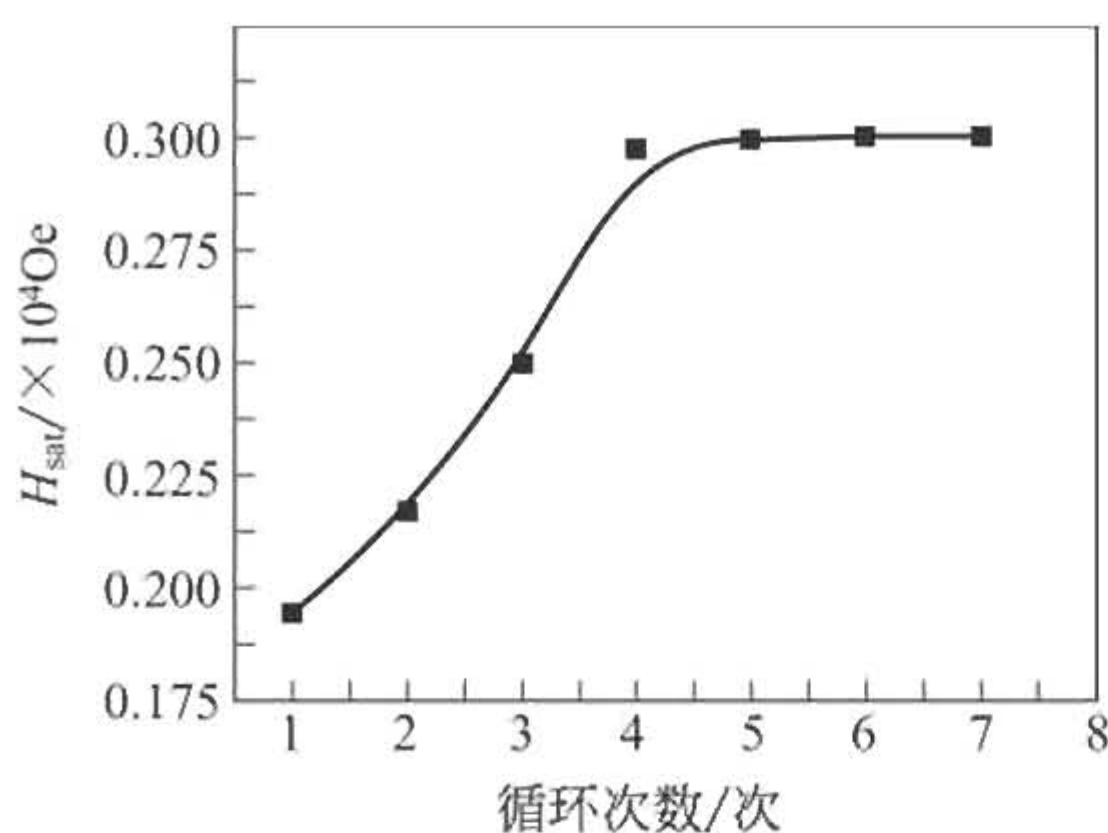


图 6-16  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  单晶  
 $H_{\text{sat}}$  与循环次数之间的关系曲线

定，随着循环次数的进一步增加，磁感生应变饱和所需的外加磁场强度基本不发生变化。

目前普遍认为，铁磁性记忆合金在马氏体状态下通过施加和卸除磁场获得可逆的磁感生应变，其微观机理在于磁场作用下孪晶界面移动所造成的孪晶变体再取向。而孪晶界面在往复运动时不

可避免地要产生不可逆的晶体学缺陷，这些缺陷的产生将对孪晶界面产生钉扎作用，使得孪晶界面的推移变得更加困难，这也说明了为什么产生磁感生应变所需的临界磁场随着循环次数的增加而增大。

③ 外场对 Ni-Mn-Ga 单晶磁感生应变的影响 目前，人们对 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金磁感生应变行为的研究主要集中在马氏体状态，磁感生应变主要来源于磁场作用下马氏体孪晶变体界面迁移所导致的变体再取向过程。为了推动马氏体孪晶界面的运动，马氏体孪晶变体界面两侧的磁场能量密度 ( $K_u \approx M_s H_\alpha / 2$ ) 差必须足够大，这就使得获得大的磁感生应变所需的外磁场强度较高，大大限制了 Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金的实际应用。为了能够在较小的外磁场作用下获得足够的能量推动孪晶界面运动，人们采用不同处理工艺以及外场复合作用以引入附加能量，降低获得大磁感生应变所需的外加磁场的能量。

a. 外加恒应力场对磁感生应变的影响 对  $\text{Ni}_{49.8}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.7}$  单晶 ( $T_c = 368\text{K}$ ,  $M_s = 318\text{K}$ ) 磁感生应变行为的研究表明<sup>[46]</sup>，随着外加压应力的增大，最大磁感生应变呈下降趋势，当外加应力超过一定大小后，试样的磁感生应变被完全抑制，同时，随着外加应力的增大，诱发磁感生应变所需的外磁场强度升高，如图 6-17 和图 6-18 所示。



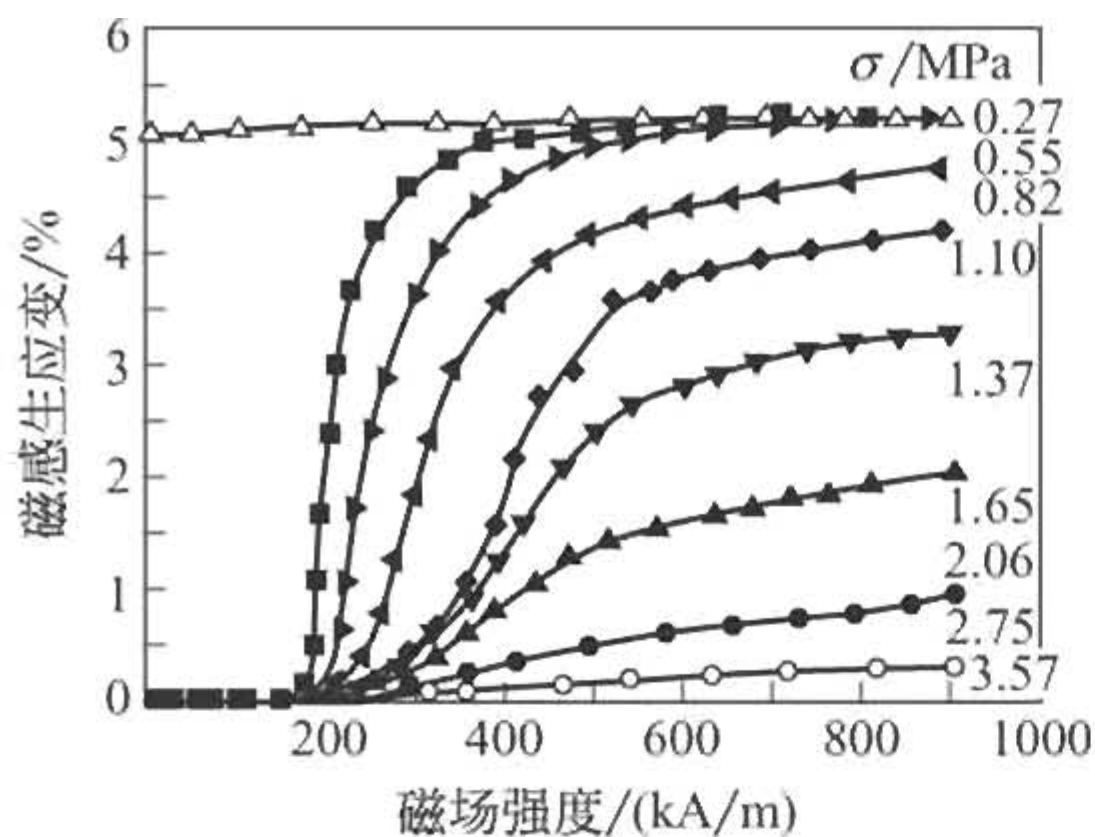


图 6-17 不同压应力载荷下  
Ni<sub>48</sub>Mn<sub>31</sub>Ga<sub>21</sub> 单晶的室温  
磁感生应变

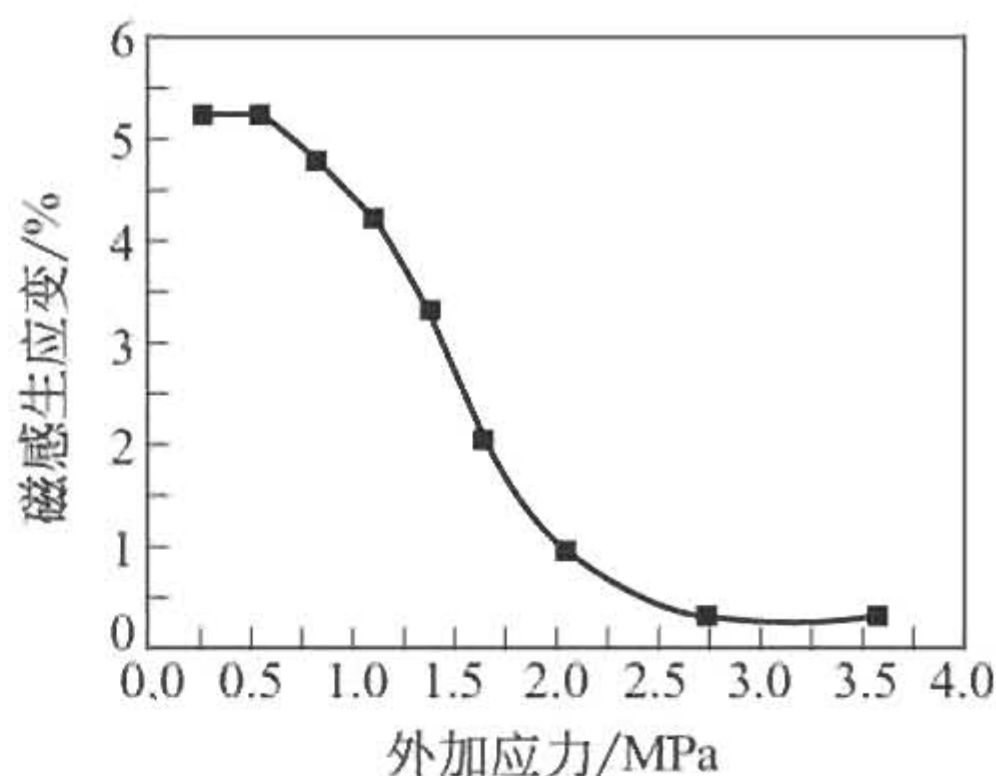


图 6-18 外加压应力对  
Ni<sub>48</sub>Mn<sub>31</sub>Ga<sub>21</sub>  
单晶的室温磁感生应变的影响

b. 外加应力场冷却对磁感生应变的影响 R. D. James 等<sup>[47]</sup>于 1999 年在 Ni<sub>51.3</sub>Mn<sub>24</sub>Ga<sub>24.7</sub> 单晶 [010] 方向得到了大约 0.5% 的磁感生应变，随后沿单晶长轴方向（磁感生应变测量方向）施加了 2MPa 的压应力，将其在恒定应力作用下从高温母相冷却至  $M_f$  温度以下，卸除应力后，通过施加轴向磁场获得了大约 4% 的磁感生应变，如图 6-19 所示。

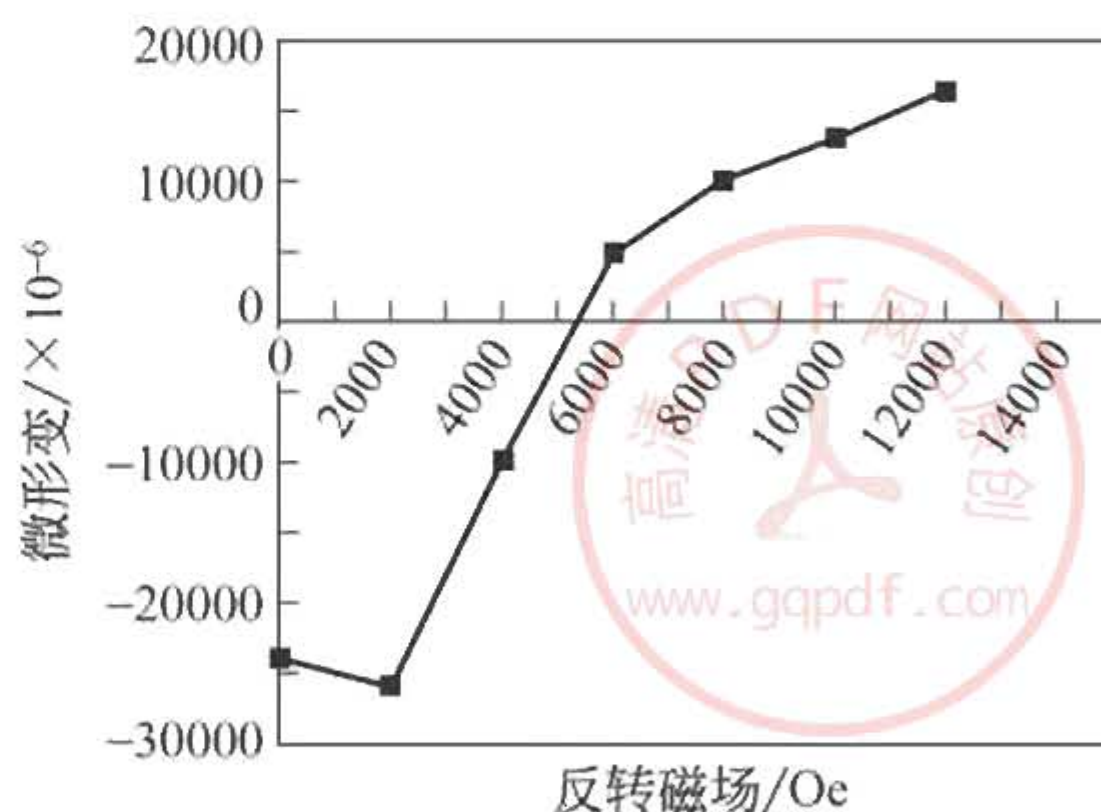


图 6-19 Ni<sub>51.3</sub>Mn<sub>24</sub>Ga<sub>24.7</sub> 单晶  
2MPa 冷却至  $M_f$  以下卸除应力后  
的磁感生应变曲线

c. 外加磁场对磁感生应变的影响 R. Tickle 等<sup>[48]</sup>探讨了轴向磁场与横向磁场复合对 Ni<sub>51.3</sub>Mn<sub>24</sub>Ga<sub>24.7</sub> 单晶 ( $M_s=263K$ ) 的磁感生应变行为的影响，其试验过程及结果如下。

沿单晶 [100] 轴向加 0.25T 磁场，然后再沿其横向施加一循环变化的横向磁场，可以发现随着外加横向磁场的增加，单晶沿其轴向伸长，在 0.8T 磁场作用下单晶的磁感生应变达到饱和，获得



了 0.4% 的磁感生应变，如图 6-20 所示。

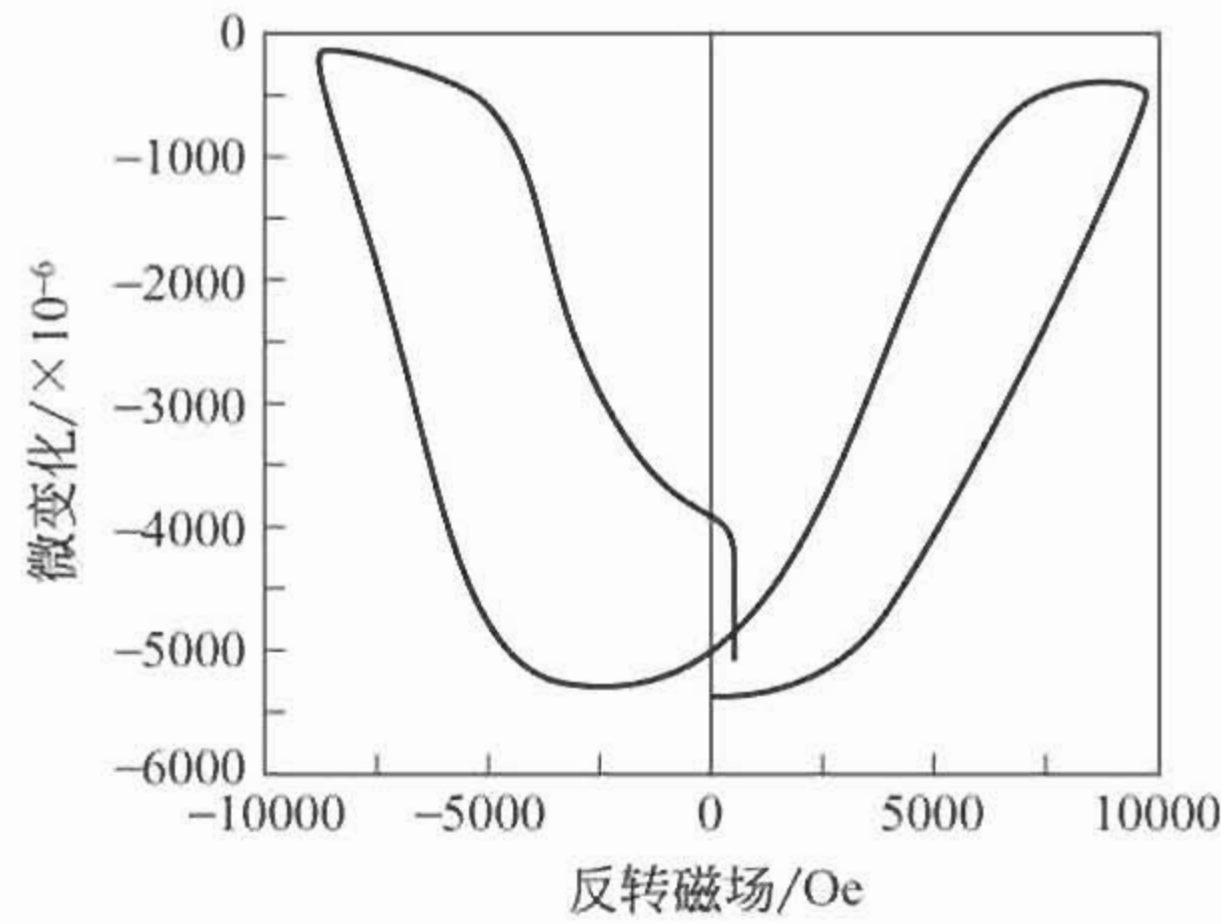


图 6-20  $\text{Ni}_{51.3}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24.7}$  单晶在 0.25T 轴向磁场作用下，施加横向磁场所得到的应变-磁场曲线

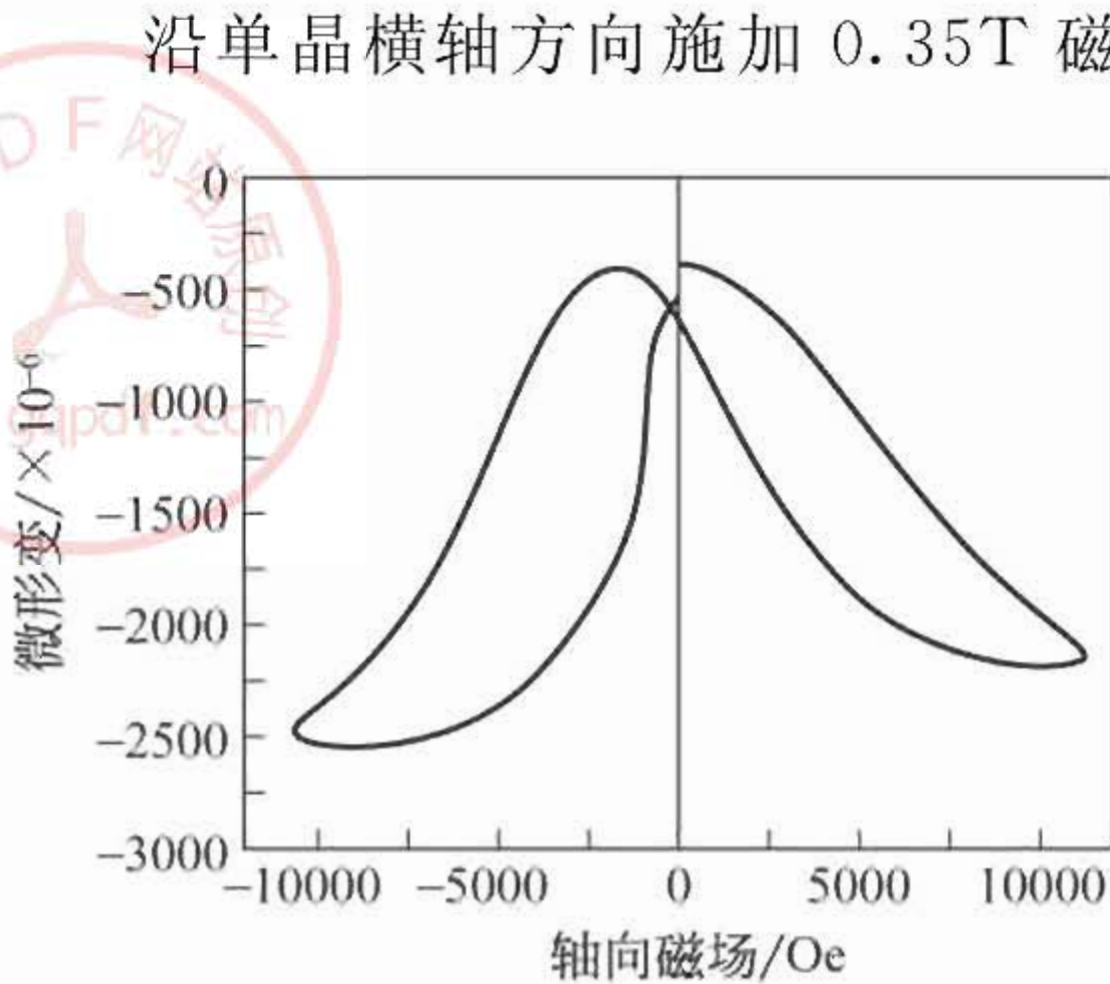


图 6-21  $\text{Ni}_{51.3}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24.7}$  单晶在 0.25T 横向磁场作用下，施加轴向磁场所得到的应变-磁场曲线

沿单晶横轴方向施加 0.35T 磁场，然后沿其纵轴方向施加一循环磁场，结果示于图6-21。由图可见，随着外加横向磁场的增加，单晶沿其轴向收缩，产生应变，当外加磁场达到 0.4T 时，单晶的磁感生应变达到饱和，磁感生应变的绝对值约为 0.23%，随着磁场的继续增加，磁感生应变只发生了微小的变化。

(4) Ni-Mn-Ga 多晶的磁感生应变 目前 Ni-Mn-Ga 单晶的磁感生应变量可达

6%，具备了工程应用价值，并已被用于制作一些微驱动器。但是，由于 Ni-Mn-Ga 单晶材料制备困难，且存在分凝效应引起的成分偏聚，难以获得稳定的磁感生应变，故不能满足大规模工业应用的需求。将 Ni-Mn-Ga 制成多晶可有效解决制备困难、成分偏聚等问题，得到成分均匀、磁感生应变稳定的材料。因此 Ni-Mn-Ga 多晶



的磁感生应变行为已成为人们关注的热点问题。

图 6-22<sup>[49]</sup> 示出了  $\text{Ni}_{49.6}\text{Mn}_{28.4}\text{Ga}_{22}$  多晶 ( $M_s = 304\text{K}$ ,  $M_f = 299\text{K}$ ,  $A_s = 305\text{K}$ ,  $A_f = 310\text{K}$ ) 不同温度下的磁感生应变曲线。由图可见,  $\text{Ni}_{49.6}\text{Mn}_{28.4}\text{Ga}_{22}$  多晶在马氏体态下可产生 0.3% 的应变, 远远大于母相状态下所获得的磁感生应变。随着温度的下降, 磁感生应变呈缓慢下降趋势, 这可能与相变温度附近弹性模量软化及孪晶界面运动驱动力下降有关。

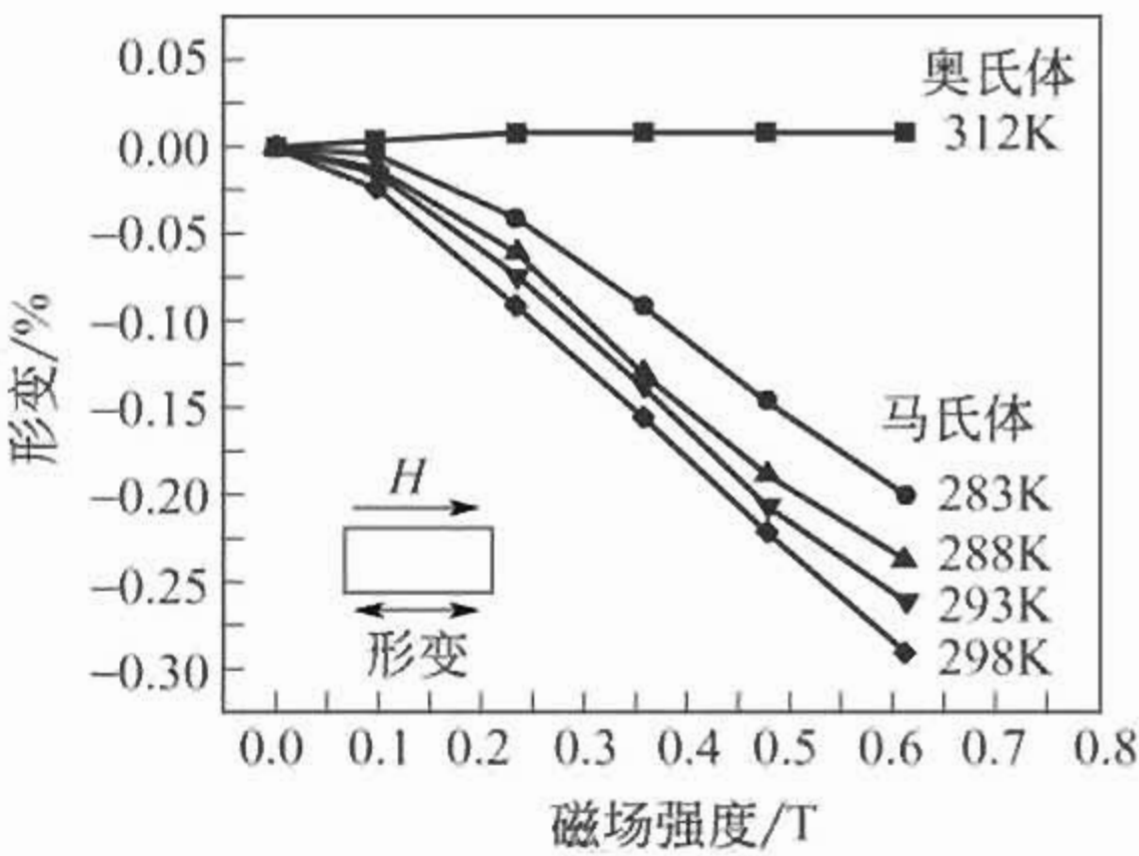


图 6-22  $\text{Ni}_{49.6}\text{Mn}_{28.4}\text{Ga}_{22}$  多晶不同温度下磁感生应变与磁场的关系曲线

磁场取向对  $\text{Ni}_{49.6}\text{Mn}_{28.4}\text{Ga}_{22}$  多晶的磁感生应变有明显影响。

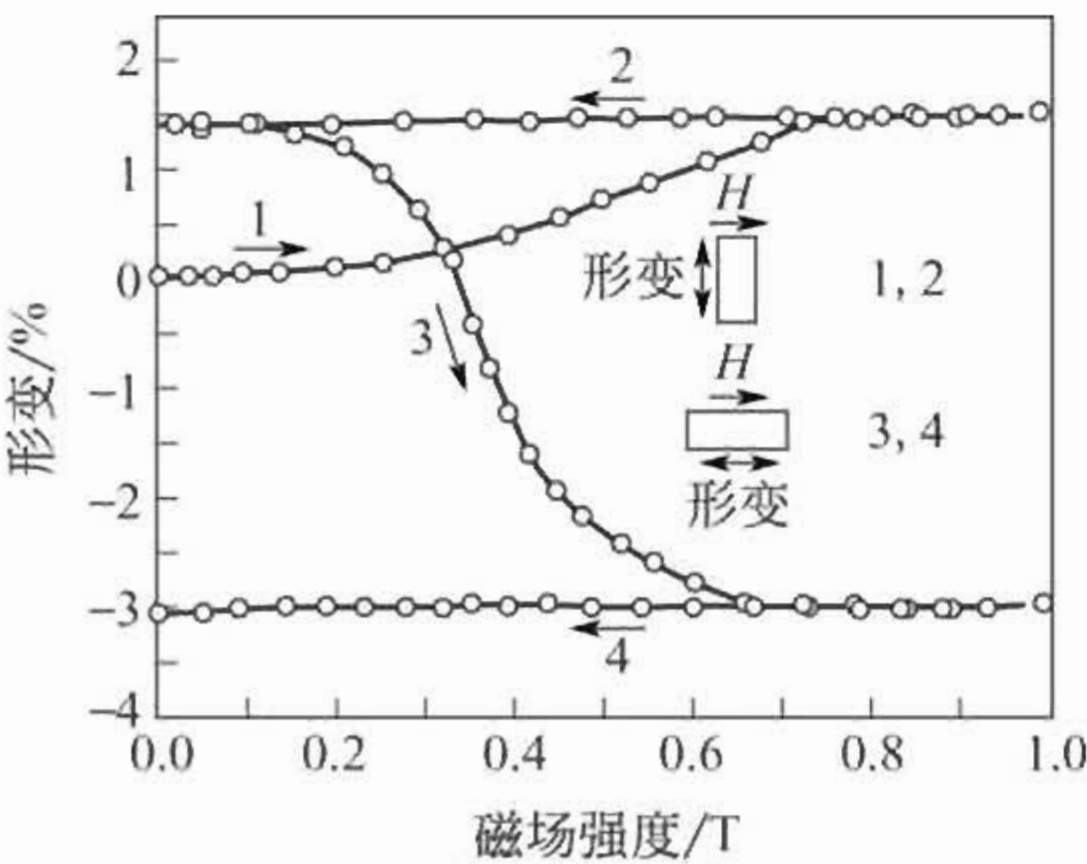


图 6-23 热机械训练后  $\text{Ni}_{49.6}\text{Mn}_{28.4}\text{Ga}_{22}$  多晶的磁感生应变曲线

K. Ullakko 首先将试样在  $A_f$  以上 5K 温度处进行恒压缩应变循环处理, 压缩应变控制在 5%, 然后对试样施加不同取向的外磁场, 测量其应变与磁场的关系曲线, 结果如图 6-23 所示。当外加磁场垂直于应变测量方向时, 试样伸长约 1.5%, 去除外加磁场后应变没有得到恢复, 这表明外磁场卸除后, 孪晶界面没有随外加磁场的去除而

复位, 使得试样保持了再取向马氏体孪晶的组态。随着外加磁场调整到平行于应变测量方向, 试样收缩约 4%, 这可能与母相状态下进行热-机械训练时引入应力诱发马氏体有关, 这些马氏体在外加磁场作用下会发生再取向并可发生逆转变。



(5) Ni-Mn-Ga 磁性形状记忆合金的应力-应变行为 变形温度以及加力方向对 Ni-Mn-Ga 单晶材料的应力-应变行为有显著影响。当沿  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶材料的  $\langle 100 \rangle \beta_1$  方向施加压应力时，随变形温度的不同，应力-应变曲线呈现不同的变形特征，如图 6-24 所示。当在 293K 温度以上加载至产生非弹性变形（约 5%），随后卸载，其加载-卸载曲线将构成一个超弹性滞后环，并且在应力-应变曲线上只出现一个应力平台，表明在该温度变形时，试样在加载及卸载过程中发生了应力诱发马氏体转变及逆转变。而在 77K 温度下加载时，产生的非弹性变形在随后的卸载过程中不能完全回复，只有在随后的加热过程中才能完全回复。应力诱发马氏体相变所需应力 ( $\sigma$ ) 与变形温度 ( $T$ ) 存在线性关系，如下式所示：

$$\frac{d\sigma}{dT} = 2.5 \text{MPa/K} \tag{6-9}$$

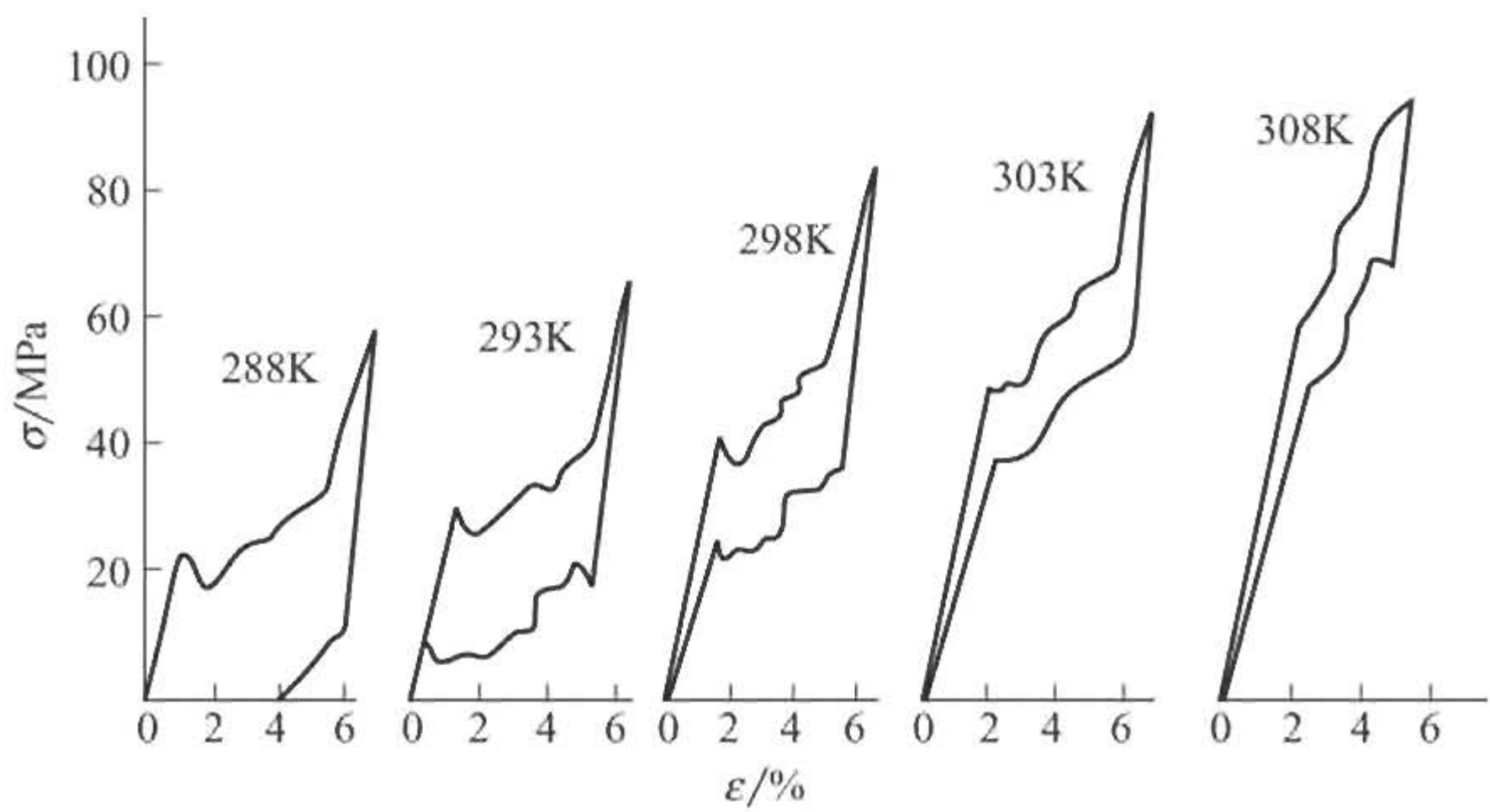


图 6-24  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶  $\langle 100 \rangle \beta_1$  压缩应力-应变曲线

沿  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶材料的  $\langle 110 \rangle \beta_1$  方向施加压应力，合金的应力-应变行为随着变形温度的升高呈现出不同的特征。当在 279K 的温度下施加压应力，随着加载应力的升高应力-应变曲线上可出现三个应力平台，在去除应力时，卸载曲线上只出现两个平台，这表明在压缩时第一个变形阶段所产生的部分变形在该温度下是稳定的。而随着变形温度的降低，卸载曲线上所表现出的平台数也随之



减少。在 213~243K 的温度区间变形时只存在一个应力平台，而当变形温度低于 193K 时，所产生的变形是不可逆的，如图 6-25 所示。对应于每一个平台开始的应力随着变形温度的降低而减小。同样的现象也存在于沿  $\langle 110 \rangle \beta_1$  方向的拉伸试验，如图 6-26 所示，在拉伸状态下，每个变形平台对应的应力越小，平台所获得的应变越大。

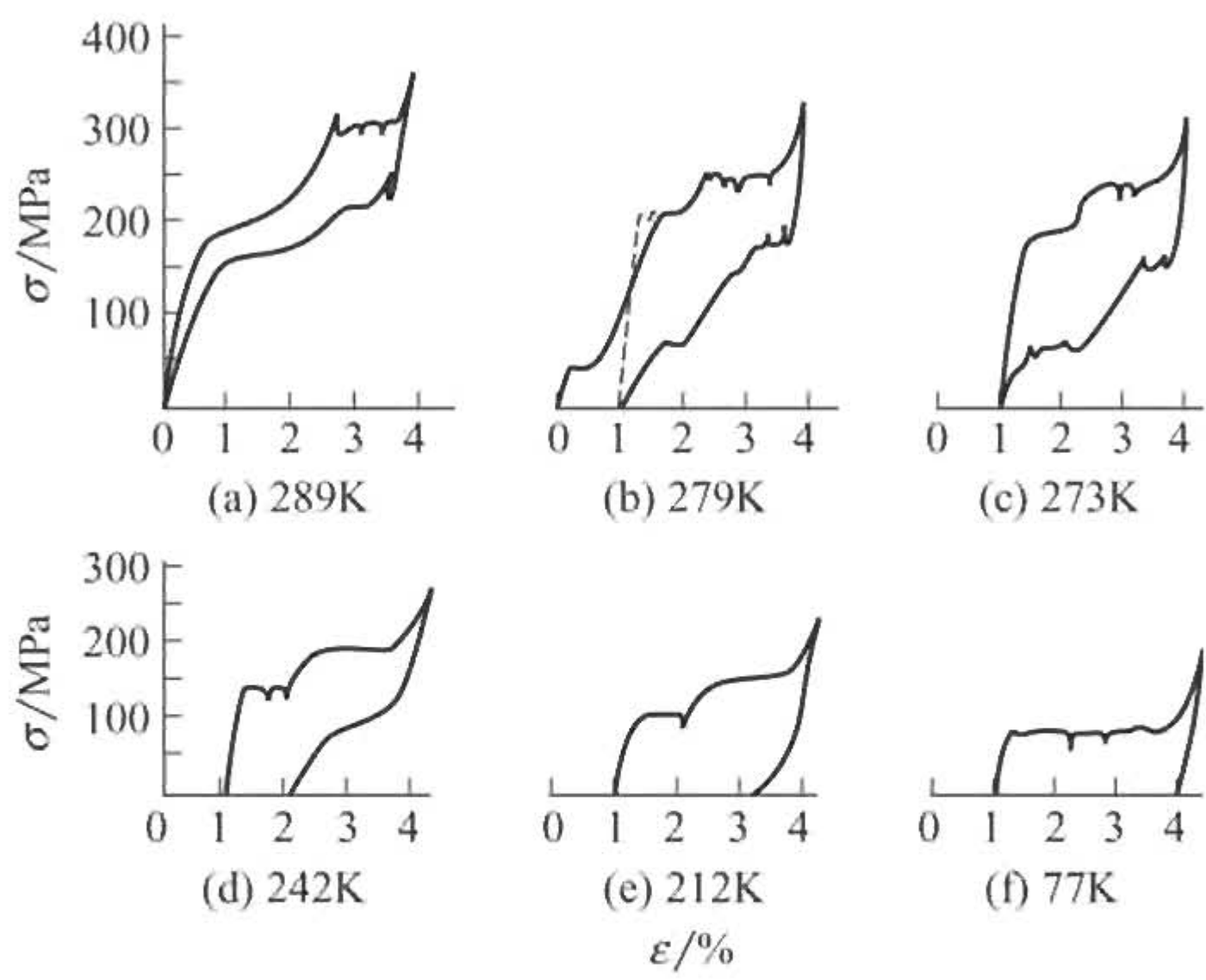


图 6-25  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶  $\langle 100 \rangle \beta_1$  方向的压缩应力-应变曲线

### 6.2.2 Co-Ni 磁控形状记忆合金

(1) Co-Ni 磁控形状记忆合金的马氏体相变行为 Co-Ni 系形状记忆合金，类似于 Fe-Mn-Si 系形状记忆合金，其母相为 fcc 结构，在冷却时发生半热弹性相变，形成密排六方 (hcp) 结构的热马氏体。对于 fcc→hcp 类型的结构转变和马氏体的成核长大过程已有人进行过详尽的研究。

#### ① fcc→hcp 马氏体相变的成核长大机理

a. 热诱发  $\epsilon$  马氏体的形核 Christian 首先预测，fcc 中某些全位错可以分解为可滑移的不全位错，其间所形成的堆垛层错区域就可作为六方相 (hcp) 的平面核坯。Brooks 等测量了层错面  $\{111\}$  的面间距，发现接近于  $(0001) \epsilon$  面间距数值，认为单片层错就为 hcp 相。位错在冷却过程中在相变温度范围内进行分解的行为以及



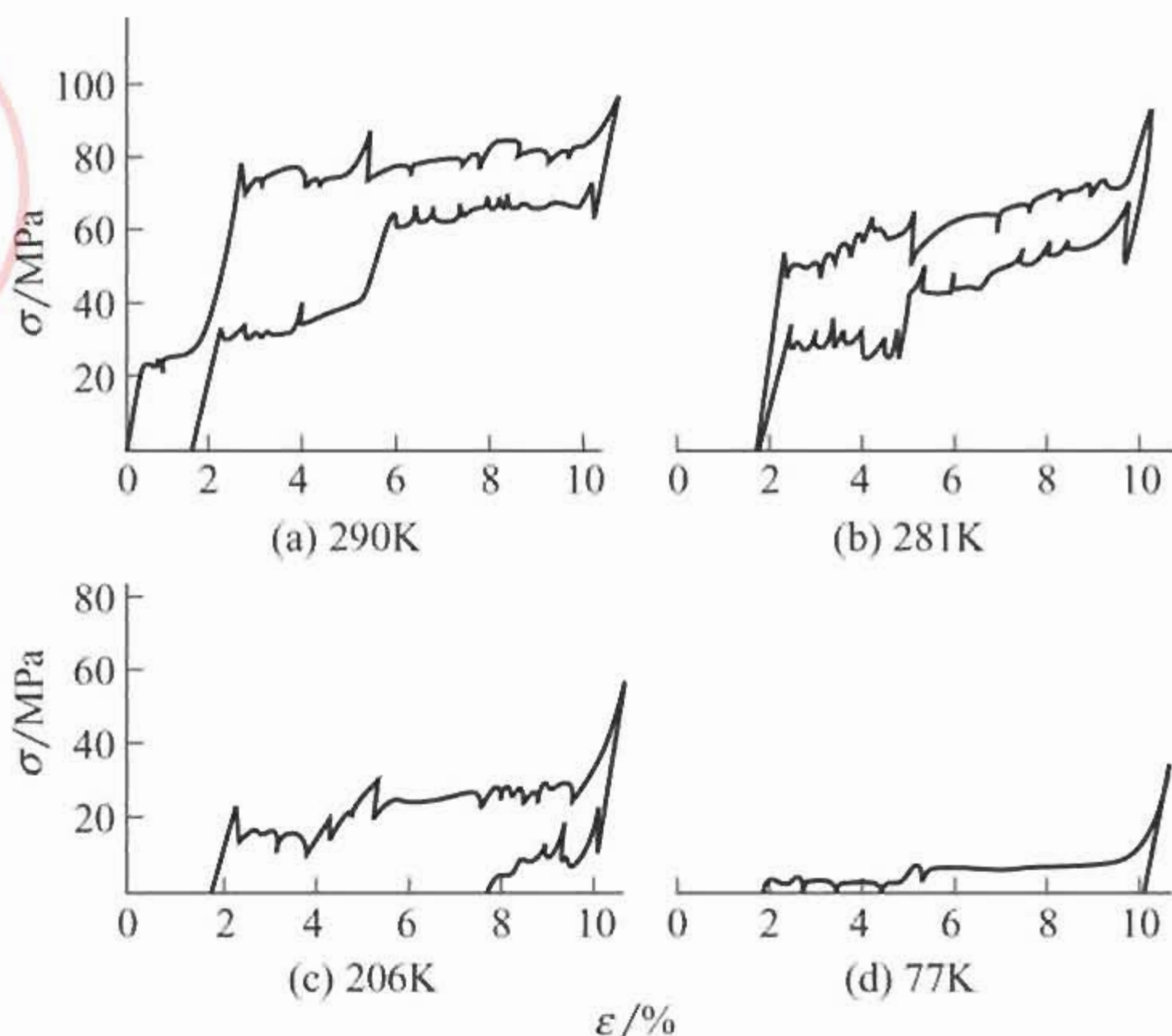


图 6-26  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶  $\langle 100 \rangle \beta_1$  方向的拉伸应力-应变曲线

$\gamma/\epsilon M$  界面结构已为电镜观察证明。对不锈钢及 Fe-Mn 合金的研究证实， $\epsilon M$  就在堆垛层错中形成。已经肯定， $\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}$  由层错形核。但是，形核机制至今尚未得到公认的结论。目前，主要有极轴机制与层错重叠自发形核机制。

图 6-27 为极轴机制示意图。由图可见， $(111)$  滑移面上的全位错  $a/2 [110]$  在节点分解成滑动的 Shockley 不全位错  $\alpha$  与  $\beta$ ，穿过滑移面的极轴位错  $2a/3 [111]$  使该面成螺旋面，且螺距恰为  $2d(111)$ ，Shockley 不全位错在这种螺旋滑移面上扫动实现 hcp 相的

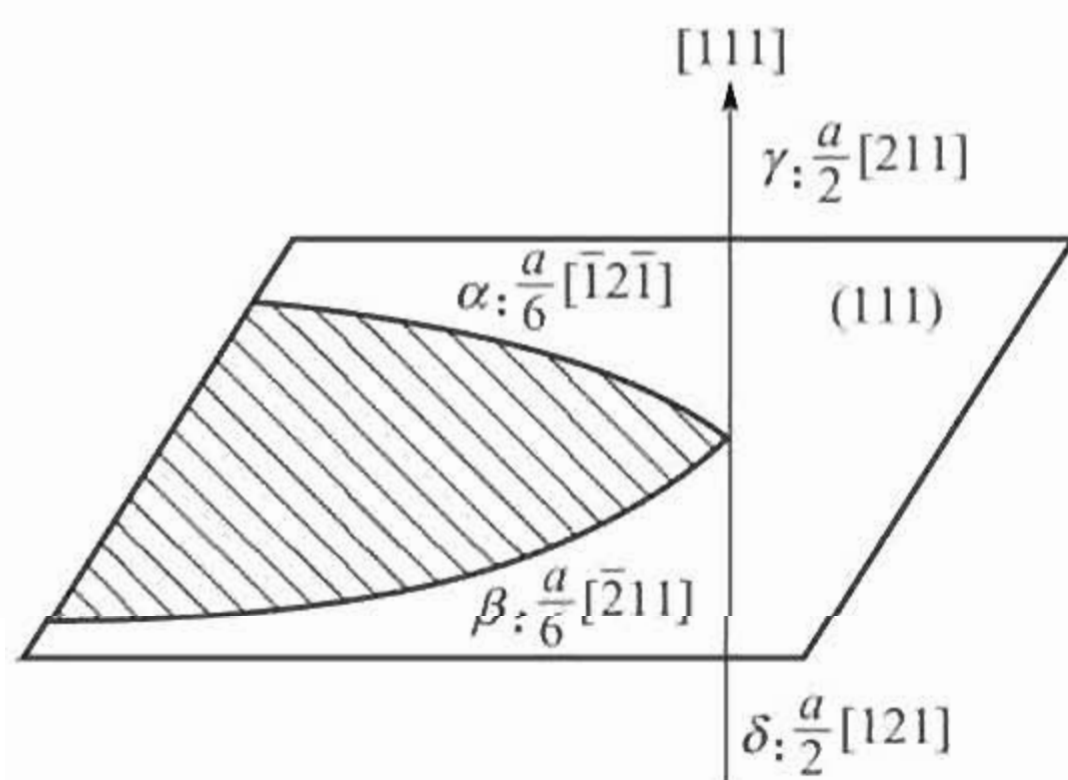


图 6-27  $\epsilon$  相极轴形核示意图

三维长大。在相变温度以下，相变自由能差作为驱动力作用于  $(111)$  滑移面上，使滑动位错运动。相变自由能转变为位错运动速率  $V=0.41V_e$  ( $V_e$  为声速)，以克服不全位错间的弹性交互作用能及母相层错能。

Cohen 等吸收了 Magee 新



应变形核概念，发展了层错自发形核机制<sup>[50]</sup>。他们认为，母相中有堆垛层错，母相中的高应变缺陷产生的应力场促使层错位移，层错的重迭就形成了六方相的核坯。为此 Cohen 提出了广义层错能的概念。广义层错能  $r = n\rho A(\Delta G + E) + 2\sigma(n)$ ，其中  $n$  表示层错重迭厚度，即层错面数； $\Delta G$  为化学自由能差； $E$  为应变能； $\sigma(n)$  为表面能，随着  $n$  的增加， $\sigma(n)$  值减小； $\rho A$  为一个密排面的原子密度。在不同  $n$  下， $r$  与温度  $T$  的关系如图 6-28 所示。由图 6-28 看出，在  $r(n_1)$  为正值的温度处，对应  $n$  值较大的  $r(n)$  值可为负值。由此可以推论，在  $M_s$ （马氏体开始转变温度）处，层错重迭处的  $r$  可为零，层错能不构形成核能垒。

b. 热诱发  $\epsilon$  马氏体的长大  $\epsilon M$  的长大可划分为增长与加厚两方面。对于  $\epsilon M$  的增长，显然可通过 Shockley 不全位错在  $\{111\}$  面上的滑移来实现。因此，加厚方式则成为人们研究的重点。Fu-jita 发现，利用压杆位错来实现不全位错的交滑移对六方相的形成起着很大的作用。他认为，在原始滑移面上滑移的全位错，在分解为 Shockley 不全位错时，若交叉滑移面上应力足够高，则原始滑移面上的 Shockley 不全位错在交叉滑移面上又将分解为一个压杆位错和一个 Shockley 不全位错。前者留在两滑移面的交线处，成为一个不可动的刃型位错；后者滑移则使  $\epsilon M$  增厚。Bollman 在研究了层错交叉行为后提出，层错交叉时在交叉部位上产生应力集中，从而在原层错表面之上，相距两层原子面高度处，诱发出 Shockley 不全位错， $\epsilon M$  借此方式增厚，如图 6-29 所示。

热诱发 fcc-hcp 转变的主要特征：  
 在马氏体转变过程中，每一个 fcc 奥氏体晶粒内形成平行的 hcp 马氏体片，每一个马氏体片是由一系列肖脱基不全位错形核而成。

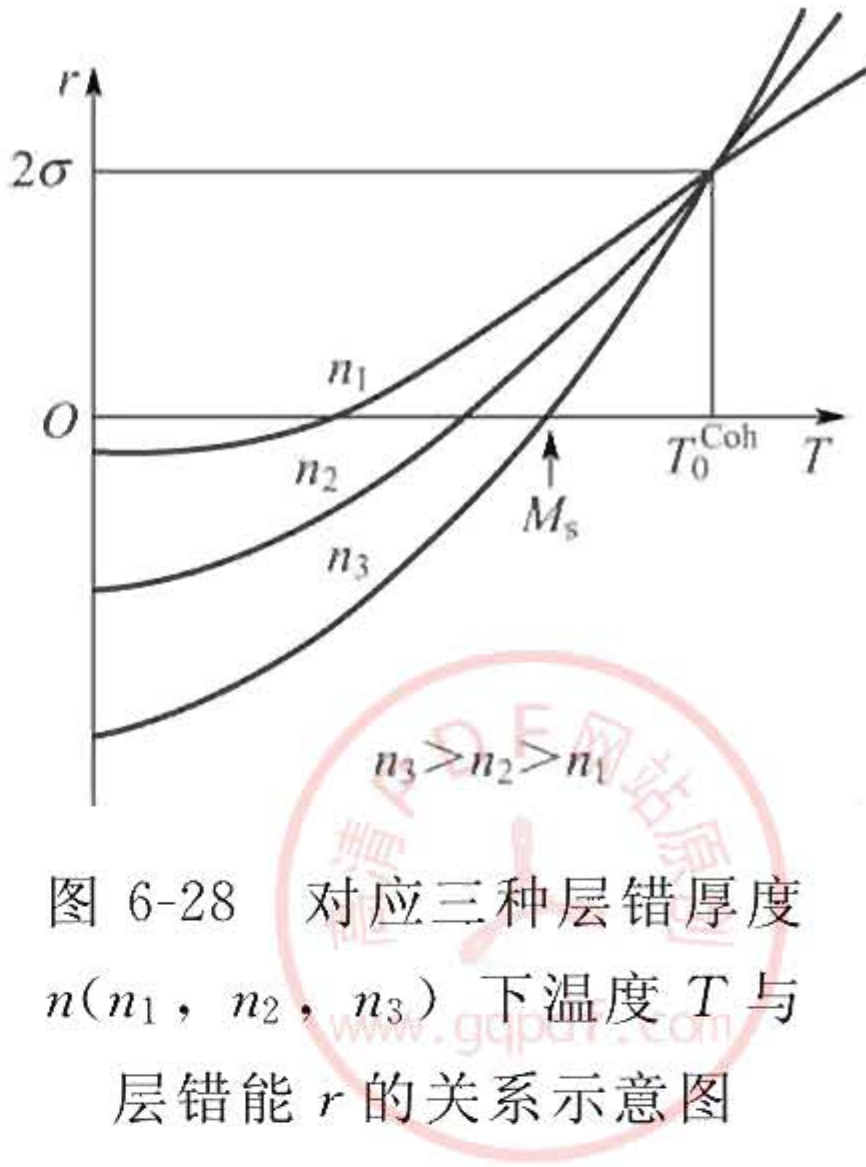


图 6-28 对应三种层错厚度  $n(n_1, n_2, n_3)$  下温度  $T$  与层错能  $r$  的关系示意图



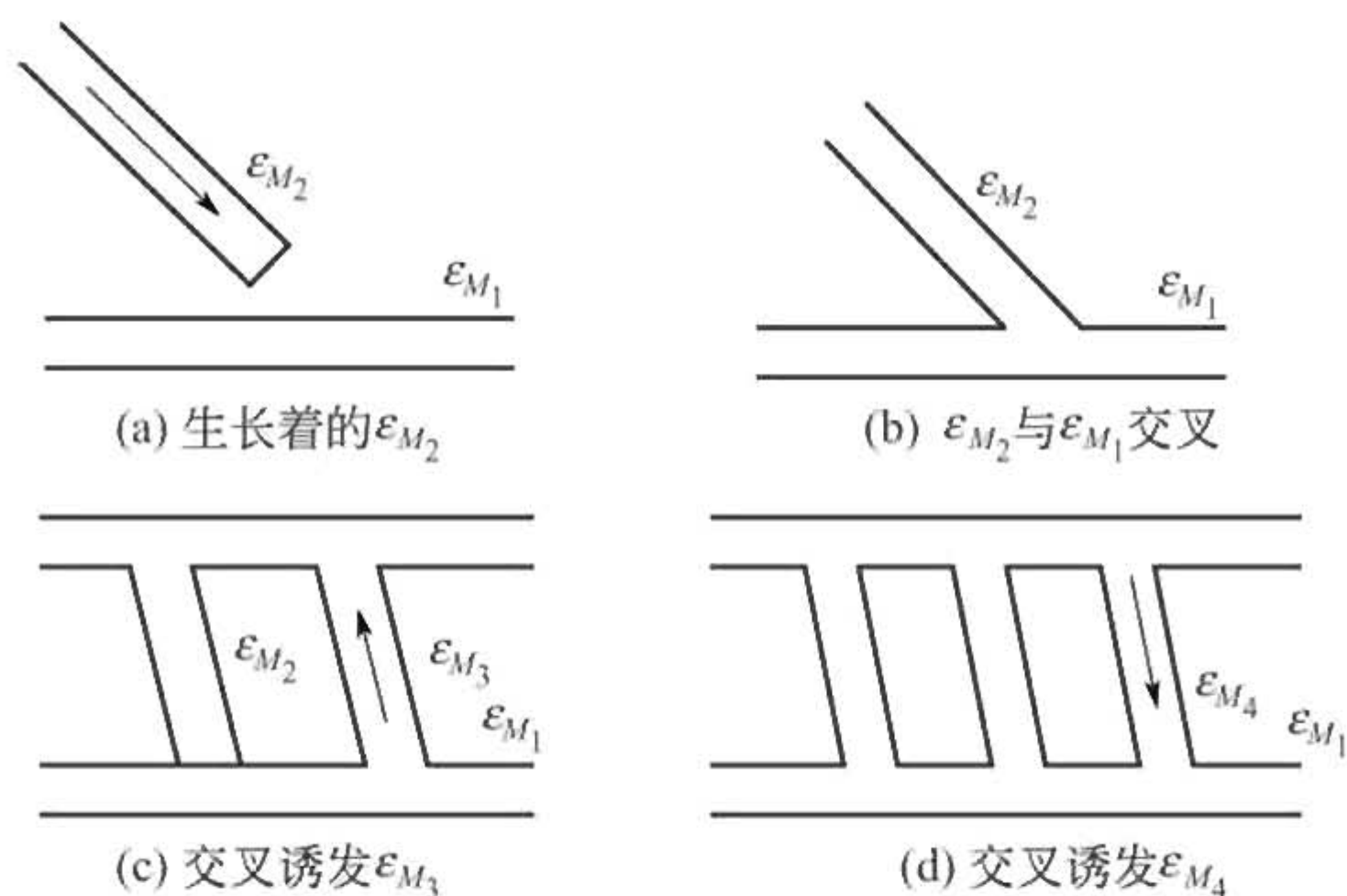


图 6-29  $\epsilon$  马氏体增厚模型

没有发现大规模的二次马氏体片条的形核和长大。在相邻的片条内留下不同厚度的奥氏体。

马氏体片条形核非常慢，但生长得很快，所以发现有些马氏体片条的生长不连续。这种不连续生长模式证明肖脱基不全位错被钉扎，阻碍了单个马氏体片的生长。

当加热到逆相变温度之上时，马氏体片几乎以形核方式消失，单个马氏体片以突跃方式减小长度，最后转变成奥氏体片。

马氏体片中层错的来源主要有：fcc 母相层错；两个马氏体片碰撞；母相位错与肖脱基不全位错相互作用；在马氏体前段的一系列肖脱基不全位错的钉扎。

② Co-Ni 磁控形状记忆合金马氏体微观形貌 大量的透射电镜观察表明，Co-28%Ni 合金的微观组织主要为板条状  $\epsilon$  马氏体，如图 6-30 所示。马氏体条间具有大体平行的取向。在层错带与层错带相交处存在一条相交线， $\epsilon M$  与层错带相交部位也存在一条相交线，但交线不平直，存在凹陷。马氏体大多在与层错带相交时中断，且互不贯穿。从表面上看，好像是一个大  $\epsilon$  马氏体条被层错重迭带截开，然而  $\epsilon$  马氏体与层错带之间不存在截切关系。因为从两者形成的先后次序来看， $\epsilon$  马氏体借助在层错重迭带中形核而形成的。另外 Sato 证实， $\epsilon$  马氏体本身很难变形。因而，不能想像层错重迭带可以将  $\epsilon$  马氏体截成数段。图 6-30 中局部区域指示着一条



状的  $\epsilon$  马氏体。其较为清楚地表示了  $\epsilon$  马氏体的结构组成。该  $\epsilon$  马氏体条沿长度方向是不完整的，分成了若干小段。显然，每一小段就为一独立形成的  $\epsilon$  马氏体基元。图中显示的每一  $\epsilon$  马氏体小条均为一独立相形核、长大的结果。此时合金组织中的层错重迭带数目很大， $\epsilon$  马氏体有条件在多处形核。处于同一组的  $\epsilon$  马氏体小条相互间形核地点接近，生长取向也大致相同，其尖端均与总体取向成一个固定的角度，这是由  $1/6 \langle 112 \rangle$  Shockley 不全位错的取向所决定的。条端附近衬度亮于中间部分，说明两个小  $\epsilon$  马氏体之间存在着相变应变场。



图 6-30 均匀化退火处理的  
Co-28%Ni 合金的室温  
透射电子显微像

观察宽大  $\epsilon$  马氏体形貌像，其形态特征如下：

- a.  $\epsilon$  马氏体的两侧边迹线均不直，而且不连续；
- b. 沿  $\epsilon$  马氏体的长度方向，衬度条纹线走向也不连续，说明  $\epsilon$  马氏体中沿长度方向是分成段落的；
- c. 在  $\epsilon$  马氏体的衬度条纹线上分布有许多位错线，有些位错线已经延伸到  $\epsilon$  马氏体的侧边迹线之外。这说明在发生  $\epsilon$  马氏体相变时，不仅在  $\epsilon$  马氏体内部存在不均匀切变，而且存在母相奥氏体的塑性协调。

图 6-30 中所示  $\epsilon$  马氏体条的形态特征反映了该  $\epsilon$  马氏体为若干  $\epsilon$  马氏体基元对接而成的事实。由于各  $\epsilon$  马氏体基元在空间的生长取向不是绝对重合的，它们在结合成大  $\epsilon$  马氏体条时，侧向边界必然不平整和不连续。

(2) Co-Ni 磁控形状记忆合金的磁感生应变行为 上海交通大学刘岩等人对生长方向为  $[001]$  的 Co-33%Ni 单晶在不同温度沿  $[001]$  方向对其施加 2T 的脉冲磁场，测量其磁感生应变行为，其结果如图 6-31 所示。



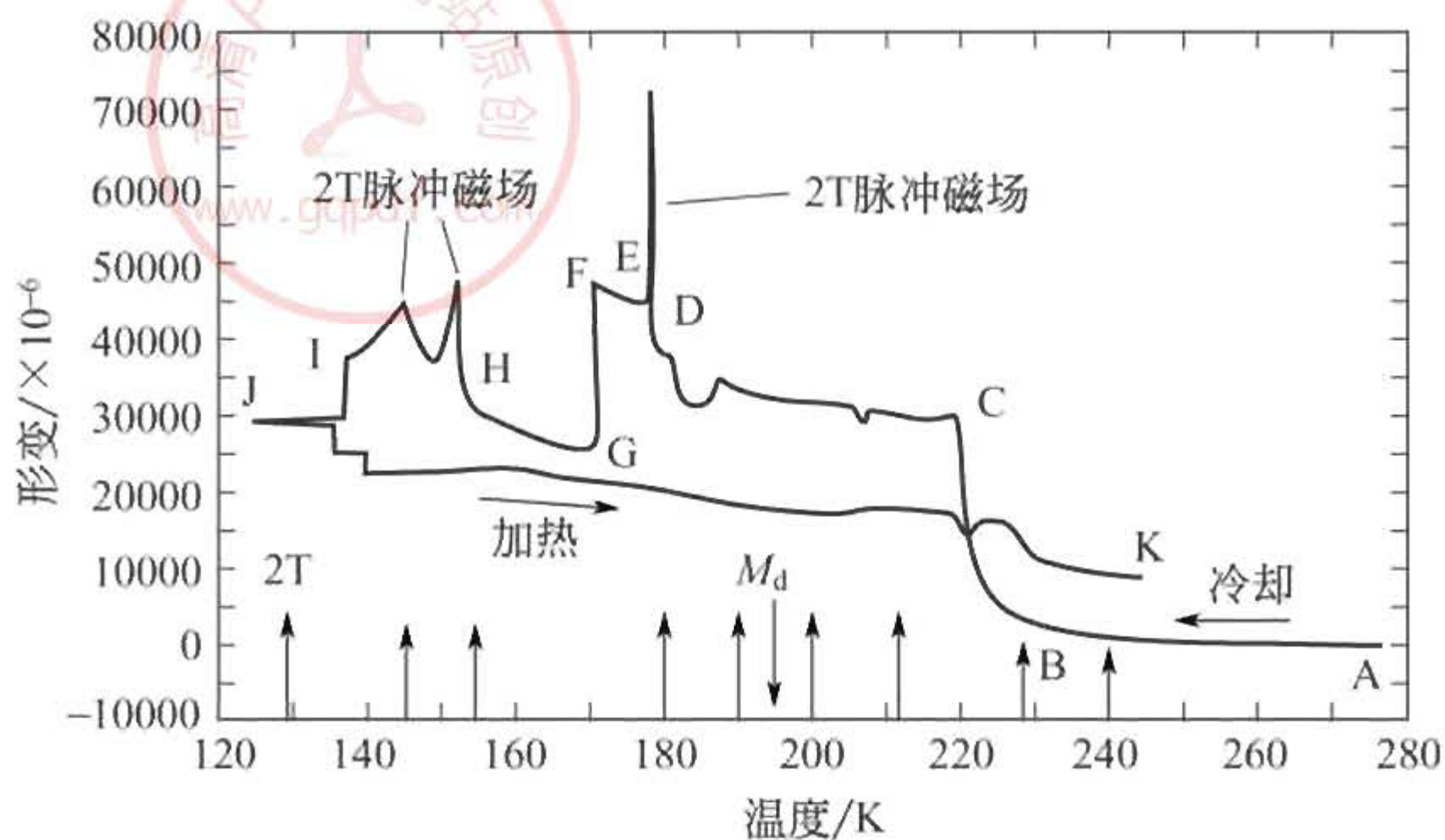


图 6-31 在  $[001]$  方向施加 2T 脉冲磁场时的磁感生应变曲线

从图中我们可以发现，Co-Ni 单晶的磁感生应变随加磁场温度的不同呈现出不同的特征： $T > M_d$ （应力诱发马氏体的最高温度），磁场诱发产生不可恢复应变，此应变或许是由于发生  $a/2 \langle 110 \rangle$  全位错滑移从而产生的塑性变形，这可由光学显微镜、扫描电镜及原子力显微镜观察到试样表面存在滑移线来证实。众所周知，Co-Ni 单晶的易磁化方向为  $\langle 111 \rangle$  晶向。当沿  $[001]$  方向施加外加磁场时，试样的某些部分将从  $[111]$  方向旋转到  $[001]$  方向，此过程类似于在  $(111)$  晶面上施加一剪切应力。

$M_s$ （马氏体转变起始温度） $< T < M_d$ （马氏体转变终了温度），试样产生大约 3% 的可恢复应变。此应变是由  $a/6 \langle 112 \rangle$  不全位错的滑移产生应变诱发  $\epsilon$  马氏体。通过电镜观察，发现试样内部有大量的层错，由于 Co-Ni 合金的层错能相对来说比较小，所以  $\gamma/\epsilon$  界面的移动通过层错的扩展来完成将优于  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  通过孪晶界的运动的方式。

$T < M_s$ ，磁场诱发大约 1% 的可恢复应变，此应变来源于马氏体变体的再取向。

在生长方向为  $[111]$  的单晶中加同样的脉冲磁场，无可探测应变。这是因为  $[111]$  方向已经是易磁化方向。fcc $\rightarrow$ hcp 的六方马氏体相变以层错机制形成和长大，母相的层错能较低，层错能在六方马氏体相变中起主导作用。在母相  $(111)$  面上的柏氏矢量  $a/$



2  $\langle 110 \rangle$  的全位错可分解为  $a/6 \langle 112 \rangle$  Shockley 不全位错以降低整个位错应变能, 由于该层错为 hcp 结构的  $\epsilon$  马氏体的核心, 随着许多 Shockley 不全位错在相互平行的  $\{111\}$  面上的移动, 层错逐渐延伸并产生重叠, 于是便形成了  $\epsilon$  马氏体, 也由于层错能较低, 使得两个 Shockley 不全位错和一片层错所产生的组态不易交滑移, 这就决定了其可逆运动途径的唯一性, 从而达到形状的回复, 因此在马氏体相变和逆相变中, 不全位错的可逆运动是产生形状记忆效应的根本原因, 而合金的层错能控制其驱动力。温度改变和外加应力无疑提供了驱动力使不全位错作可逆运动, 从而显示记忆效应<sup>[51]</sup>。

### 6.3 存在的问题及改进

如前所述, 磁控形状记忆合金具有大可逆应变变量、高响应频率以及良好的可控性, 因此其作为 MEMS 系统的微驱动器件有着十分诱人的应用前景。但是, 截至目前为止, Co-Ni 合金因其磁感生应变变量较小而不具备应用价值, 具有工程化应用价值的磁控形状记忆合金仍然局限在 Ni-Mn-Ga 系材料中, 2002 年在国际马氏体相变会议上已展示了一些采用 Ni-Mn-Ga 磁控形状记忆材料作为驱动元件的微系统等。然而在使用过程中, 发现 Ni-Mn-Ga 系合金存在脆性大、驱动磁场门槛值高、磁感生应变稳定性和重复性低、均匀性和质量稳定性差等缺点, 在很大程度上限制了这种材料的应用。

为了满足不同的实际应用需要, 人们发展了 Ni-Mn-Ga 薄膜材料。M. Wuttig<sup>[52]</sup> 等人采用了直流磁控溅射的方法, 在 (100) 氧化硅衬底上得到了  $1\mu\text{m}$  厚的  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  薄膜, 发现当衬底温度保持在室温时, 沉积的  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  薄膜只有部分晶化。2002 年, S. K. Wu 采用射频磁控溅射方法在直径为 3mm 的  $n$  型 (100) 单晶 Si 上制备出  $1.5\mu\text{m}$  及  $5\mu\text{m}$  厚的  $\text{Ni}_{51.45}\text{Mn}_{25.3}\text{Ga}_{23.25}$  薄膜, 发现薄膜经  $427^\circ\text{C}$  退火后能完全晶化, 薄膜中存在择优生长的 L21 结构纳米颗粒<sup>[53]</sup>。M. Matsumoto 对  $5\mu\text{m}$  厚  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  薄膜进行的研究表明,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  薄膜退火后其韧性得到了明显改善, 弯曲后加热



呈现出形状记忆效应。与 Ni-Mn-Ga 体系材料相比, Ni-Mn-Ga 薄带显著地改善了材料的脆性, 但是尚未在其薄膜材料中观察到磁感生应变, 需作进一步的研究<sup>[54]</sup>。

## 参 考 文 献

- 1 W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and R. C. Wiley. Effect of Low Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi. *Journal of Applied Physics*. 1963, 34: 1475
- 2 K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin and R. C. O'Handley. Magnetically Controlled Shape Memory Effect in Ni<sub>2</sub>MnGa Intermetallics. *Scripta Materialia*. 1997, 36 (10): 1133
- 3 K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin. Large Magnetic-field-induced Strains in Ni<sub>2</sub>MnGa Single Crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69 (13): 1966
- 4 K. Ullakko, Y. Ezer, A. Sozinov, et al. Magnetic-field-induced Strains in Polycrystalline Ni-Mn-Ga at Room Temperature. *Acta Polytechnica Scandinavica*. 2002, 288: 475
- 5 K. Ullakko, A. Sozinov and P. Yakovenko. Large Magnetic-field-induced Strains in NiMnGa Alloys Due to Redistribution of Martensite Variants. Arxiv: cond-mat/0004211. 2000, 1 (13): 1
- 6 R. C. O'Handley. Model for Strain and Magnetization in Magnetic Shape Memory Alloys. *Journal of Applied Physics*. 1998, 83 (6): 3263
- 7 T. Kakeshita and T. Fukuda. Giant Magnetostriction in Fe<sub>3</sub>Pt and FePd Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Materials Science Forum*. 2002, 394~395: 531
- 8 E. Cesari, V. A. Chernenko, V. V. Kokorin, et al. Physical Properties of Fe-Co-Ni-Ti alloy in the Vicinity of Martensitic Transformation. *Scripta Mater*. 1999, 40 (3): 341
- 9 C. Craciunescu, Y. Kishi, L. Saraf, et al. Ferromagnetic NiMnGa and CoNiGa Shape Memory Alloy Films. Materials Science of Microelectromechanical Systems (MEMS) Devices IV (as held at the 2001 Fall MRS Meeting), Boston, MA, USA, 25-28 Nov. 2001, Materials Science of Microelectromechanical Systems (MEMS) Devices IV, 89~94
- 10 M. Wuttig, C. Craciunescu, J. Li. Phase Transformations in Ferromagnetic NiMnGa Shape Memory Films. *JIM, Material Transactions*. 2000, 41 (8): 933
- 11 B. Wedel, M. Suzuki, Y. Murakami, et al.. Low temperature crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999, 290 (1~2): 137
- 12 E. Cesari, V. A. Chernenko, V. V. Kokorin, et al. Internal Friction Associated With the Structural Phase Transformations in Ni-Mn-Ga alloys. *Acta Materialia*. 1997, 45 (3): 999



- 13 V. A. Chernenko, J. Pons, C. Segui and E. Cesari. Premartensitic Phenomena and Other Phase Transformations in Ni-Mn-Ga Alloys studied by Dynamical Mechanical Analysis and Electron Diffraction. *Acta Materialia*. 2002, 50; 53
- 14 A. N. Vasil'ev, A. Kaykper, V. V. Kokorin, et al. Structural Phase Transitions Induced in Ni<sub>2</sub>MnGa by Low-Temperature Uniaxial Compression. *JETP Letters*. 1993, 58; 306
- 15 A. Planes, R. Obrado, A. Gonzalez-Comas and L. Manosa. Premartensitic Transition Driven by Magnetoelastic Interaction in bcc Ferromagnetic Ni<sub>2</sub>MnGa. *Physical Review Letters*. 1997, 79 (20); 3926
- 16 J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta and E. Cesari. Crystal Structure of a 10-layered Martensite in Ni-Mn-Ga alloys. *Metallfizika i Novejshie Tekhnologii*. 2001, 23; 171
- 17 J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta and E. Cesari. Crystal Structure of Martensitic Phases in Ni-Mn-Ga Shape Memory Alloys. *Acta Materialia*. 2000, 48 (12); 3027
- 18 K. Inoue, K. Enami, M. Igawa, Y. Yamaguchi, et al. Neutron Diffraction Study on Shape Memory Effect of Ni<sub>2</sub>MnGa-based Alloys. *JAERI-Review (Japan)*. 2001, 005; 70
- 19 K. Otsuka, T. Ohba, M. Tokonami et al. New description of Long Period Stacking Order Structures of Martensites in  $\beta$ -phase Alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1993, 29; 1359
- 20 J. Soltys. Effect of Heat Treatment on the Atomic Arrangement and the Magnetic Properties in Ni<sub>2</sub>MnGa. *Acta Phys. Pol.* 1975, 47 (4); 521
- 21 A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, et al. Phase transformation and phonon anomalies in Ni<sub>2</sub>MnGa. Presented at the International Conference on Martensitic Transformations, Lausanne, Switzerland, 20~25 Aug. 1995
- 22 K. Sugimoto, M. Naksniva. Change in Young's Modulus Associated with Martensitic Transformation in Shape Memory Alloys. *Materials Science Forum*. 2000, 327~328; 363
- 23 K. Tsuchiya, H. Nakamura, D. Ohtoyo, et al. Composition Dependence of Phase Transformations and Microstructures in Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys, ISAEM 2000; 2nd International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials, Guilin, China, 20-21 Oct. 2000, Inderscience Enterprises Ltd., Advances in Materials Engineering and Technology, 2001, 1; 409
- 24 A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wocher, et al. Central Peak and Microstructure in Ni<sub>2</sub>MnGa. *Physical Review B*. 1995, 51 (17); 11310
- 25 A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner and L. E. Tanner. Precursor Effects and Premartensitic Transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa. *Physical Review B*. 1996, 54



(21): 15045

- 26 V. V. Godlevsky and K. M. Rabe. Soft Tetragonal Distortion in Ferromagnetic  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  and Related Materials from First Principles. *Physical Review B*. 2001, 63
- 27 I. K. Zasimchuk, V. V. Kokorin, V. V. Martynov, et al. Martensite Crystal Structure in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Alloy. *Fiz. Met. Metalloved.* 1990. 110
- 28 V. V. Martynov. X-ray diffraction Study of Thermally and Stress-induced Phase Transformations in Single-crystalline Ni-Mn-Ga Alloys, *Journal de Physique IV* (France), 1995, 5 (12): 91
- 29 A. Sozinov, A. A. Likhachev, K. Ullakko. Magnetic, Magneto-mechanical Properties of Ni-Mn-Ga alloys with Easy Axis and Easy Plane of Magnetization. Active materials: Behavior and mechanics; Proceedings of the Conference on Smart Structures and Materials 2001, Newport Beach, CA, Mar. 5-8, 2001 (A01-39552 10-23), Bellingham, WA, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE Proceedings. V. 4333), 2001: 189~196
- 30 V. A. Chernenko. Compositional Instability of  $\beta$ -phase in Ni-Mn-Ga Alloys. *Scripta Materialia*. 1999, 40 (5): 523
- 31 V. A. Chernenko, C. Segui, E. Cesari, J. Pons, V. V. Kokorin. Sequence of Martensitic Transformations in Ni-Mn-Ga Alloys. *Physical Review B*. 1998, 57 (5): 2659
- 32 K. Otsuka, H. Sakamoto and K. Shimizu. Successive Stress-induced Martensitic Transformations and Associated Transformation Pseudoelasticity in Cu-Al-Ni Alloys. *Acta Metallurgica*. 1979, 27: 585
- 33 M. A. Morris. Influence of Boron Additions on Ductility and Microstructure of Shape Memory Cu-Al-Ni Alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1991, 25: 2541
- 34 N. Glavatska, G. Mogylny, I. Glavatskiy and V. Gavriljuk. Temperature Stability of Martensite and Magnetic Field Induced Strain in Ni-Mn-Ga. *Scripta Materialia*. 2002, 46: 605
- 35 K. Enami, K. Inoe, M. Ikawa and K. Inoe. Influence of Ge and Pd on Martensitic and Magnetic Transformations in alloy of  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *Materialoved.* 1999, 12: 17
- 36 V. A. Chernenko and V. V. Kokorin.  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  as a New Ferromagnetic Ordered Shape Memory Alloy. Proceedings of the international conference on martensitic transformation 1992. Monterey Institute for Advanced Studies. 1993. Monterey, California, USA. : 1205~1210
- 37 T. A. Lograsso, D. L. Schlagel, Y. L. Wu and W. Zhang. Chemical Segregation During Bulk Single Crystal Preparation of Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, 312 (1~2): 77
- 38 A. Sozinov, N. Lanska, K. Ullakko, et al. Microstructure Changes in Ni-Mn-Ga Alloys Connected with MSM Effect. *Metallofizika I Novejshie Tekhnologii*. 2001, 23 (s): 157
- 39 V. A. Chernenko and V. A. L' Vov. Thermodynamics of Martensitic Transformations



- Affected by Hydrostatic Pressure. *Philosophical Magazine A*. 1996, 73 (4): 999
- 40 L. Manosa, A. Gonzalez-Comas, E. Obrado and A. Planes. Premartensitic Phase Transformation in the  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Shape Memory Alloy. ICOMAT 98: International Conference on Martensitic Transformations, S. C. de Bariloche, Argentina, 7-11 Dec. 1998; *Materials Science and Engineering A*, 1999, V. 273~275: 329
- 41 S. Y. Chu, A. Gramb, M. D. Graef, et al. The Effect of Field Coupling and Field Orientation on the Martensitic Phase Transformation in a  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Single Crystal. *Journal of Applied Physics*. 2000, 87 (9): 5777
- 42 V. A. Chernenko, V. L'viv; E. Cesari et al. Effect of Magnetic Field on Phase Transformations in MnAs and  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  compounds. *JIM, Materials Transactions*. 2000, V. 41, N. 8: 928
- 43 V. A. Chernenko, C. Segui, J. Pons, et al. Phase Transformations in Melt-spun Ni-Mn-Ga Alloys. *Proceedings of the international conference on solid phase transformation'99 (JIMIC-3)*: 1112
- 44 G. H. Wu, C. H. Yu, L. Q. Meng, et al. Giant Magnetic-field-induced Strains in Heusler alloy NiMnGa with Modified Composition. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75 (19): 2990
- 45 N. Glavatsky, G. Mogylny, I. Glavatsky, et al. Temperature Dependence of Magnetic Shape-memory Effect and Martensitic Structure of Ni-Mn-Ga alloy. *Materials Science Forum*. 2002, V. 394~395: 537
- 46 O. Heczko, A. Sozinov and K. Ullakko. Giant Field-induced Reversible Strain in Magnetic Shape Memory NiMnGa Alloy. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2000, 36 (5): 3266
- 47 R. D. James, R. Tickle and M. Wuttig. Large Field-induced Strains in Ferromagnetic Shape Memory Materials. *Materials Science and Engineering A*. 1999, 273 ~ 275: 320
- 48 R. Tickle, R. D. James, T. Shield, et al. Ferromagnetic Shape Memory in the NiMn-Ga System. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1999, 33 (5): 4301
- 49 K. Ullakko, Y. Ezer, A. Sozinov, et al. Magnetic-field-induced Strains in Polycrystalline NiMnGa at Room Temperature. *Scripta Mater.* 2001, 44: 475
- 50 G. B. Olson and M. Cohen. Thermoelastic behavior in martensitic transformations, *Scripta Metall.* 1975, 9: 1247
- 51 Joong-Hwan Jun, Tae-Joong Ha and Chong-Sool Choi. The Effect of Deformation on Microstructure and Damping Capacity in a Co-Ni Alloy. *Scripa Mater.* 43 (2000): 603
- 52 M. Wuttig, C. Craciunescu, J. Li. Phase transformations in ferromagnetic NiMnGa shape memory films, *Mater. Trans. JIM.*, 2000, Vol. 41, 933
- 53 S. K. Wu, K. H. Tseng, J. Y. Wang. Crystallization behavior of r. f. -sputtered near stoichiometric  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  thin films. *Thin solid films*. 2002, 408: 316



- 54 M. Matsumoto, M. Ohtsuka, H. Miki, V. V. Kokorin and T. Takagi, Ferromagnetic shape memory alloy  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *Materials Science Forum*. 2002, 394~395: 545





## 第 7 章 磁电阻材料

磁电阻效应是指材料在磁场作用下电阻发生变化的现象。对于普通金属，电子的自旋不存在净的磁矩，费密面附近的自旋向上和自旋向下电子态完全一样，因而输运过程中电子流是自旋非极化的，在磁场作用下金属电阻改变很小。不过，对于铁磁过渡金属来说，交换作用能与动能的平衡，使系统不同自旋的子带发生交换劈裂，自旋向上的子带与自旋向下的子带发生相对位移，引起自发磁化。交换劈裂使自旋向上的子带（多数自旋）全部或绝大部分被电子占据，而自旋向下的子带（少数自旋）仅部分被电子占据，两子带的占据电子总数之差正比于它的磁矩。这样，电子具有电荷同时又具有自旋磁矩。在固体中，电子自旋主要是通过交换耦合与磁性原子附近的其他电子相互作用，一般不受其他力的影响。因此，即使电子经历多次散射，在相当长的路径上它的自旋空间取向仍可保持不变，或者说电子可以“记住”它的自旋态。其次，电子在传输过程中，自旋相对于局域磁化矢量的不同取向将导致电子被散射的概率或电子隧穿的概率不同，从而产生磁电阻效应。

在过去的 20 年中，随着金属多层膜和颗粒膜中巨磁电阻（GMR）及稀土氧化物中庞磁电阻（CMR）的发现和磁电阻材料制备技术的提高，以研究、利用和控制自旋极化的电子输运过程为核心的磁电子学得到很大的发展。磁电阻材料构成的磁电子学新器件在信息存储、磁传感器、自旋开关以及磁电子学等方面具有巨大的应用前景，对它的研究近年来已经成为物理学和材料化学的一个新兴的前沿领域。

目前，已被研究的磁性材料的磁电阻效应可以大致分为：正常磁电阻、各向异性磁电阻、掺杂稀土氧化物中庞磁电阻、磁性多层膜和颗粒膜中特有的巨磁电阻以及隧道磁电阻等。



## 7.1 正常磁电阻 (OMR) 效应

普遍存在于所有磁性和非磁性材料中的磁电阻效应<sup>[1]</sup>，来源于磁场对电子的洛伦兹力，它导致载流子运动发生偏转或产生螺旋运动，使电子的散射概率增加，电阻增大，称为正常磁电阻 (Ordinary magnetoresistance) 效应。但其

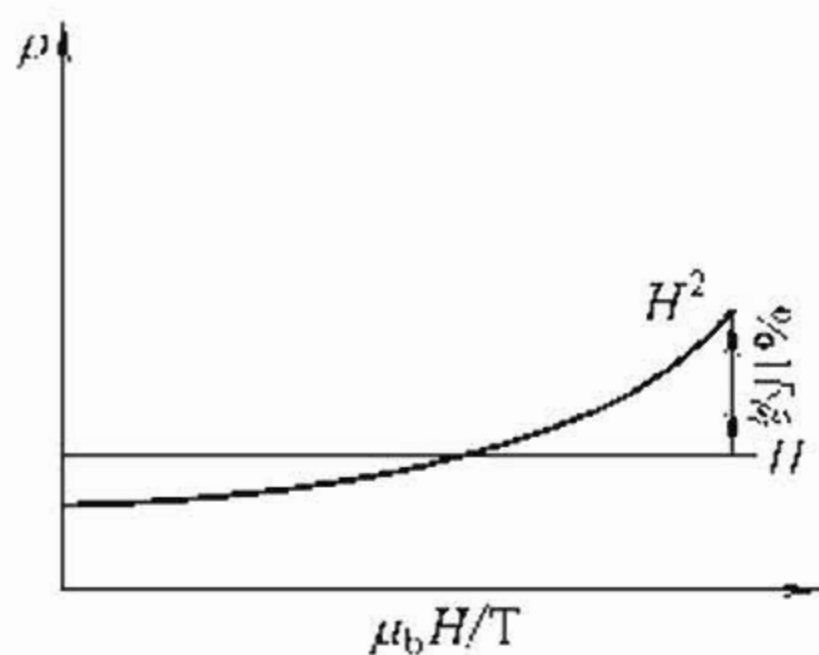


图 7-1 正常磁电阻 (OMR) 效应示意图

数值非常小，一般是没有什么用处的，例如，在 1T 的磁场下，铜的磁电阻效应仅有  $10^{-10}$  的量级。如果用  $\Delta\rho_{//} = \rho_{//}(H) - \rho_{//}(0)$  表示磁场方向与直流电流方向平行时的电阻变化，用  $\Delta\rho_{\perp} = \rho_{\perp}(H) - \rho_{\perp}(0)$  表示磁场方向与电流方向垂直时的电阻变化，则对于 OMR 效应而言， $\Delta\rho_{//}$  和  $\Delta\rho_{\perp}$  都为正值，且

$\rho_{//} < \rho_{\perp}$ ，如图 7-1 所示。材料的电阻随磁场增加而增加，不出现饱和现象。在磁场不高时，它们近似与磁场成  $H^2$  关系<sup>[2]</sup>。

## 7.2 各向异性磁电阻 (AMR) 效应

在铁磁金属及其合金中，可以观察到明显的磁电阻效应，这是和物质的磁化有关的效应，是由于铁磁性磁畴在外场的作用下各向异性运动造成的。与 OMR 不同，这时  $\Delta\rho_{//}$  为正（即随磁场增加， $\rho$  增加）， $\Delta\rho_{\perp}$  为负（即随磁场增加， $\rho$  减小），且  $\rho_{//} > \rho_{\perp}$ ，见图 7-2。由于磁电阻效应的大小与磁化强度的取向有关，所以称为各向异性磁电阻 (Anisotropic magnetoresistance) 效应。当磁性材料磁化到饱和以后，磁电阻不再随外加磁场而发生明显变化，这时认为磁电阻达到饱和值。当然，AMR 饱和后，OMR 效应仍将存在，只不过它的量值与 AMR 比较可以忽略而已。

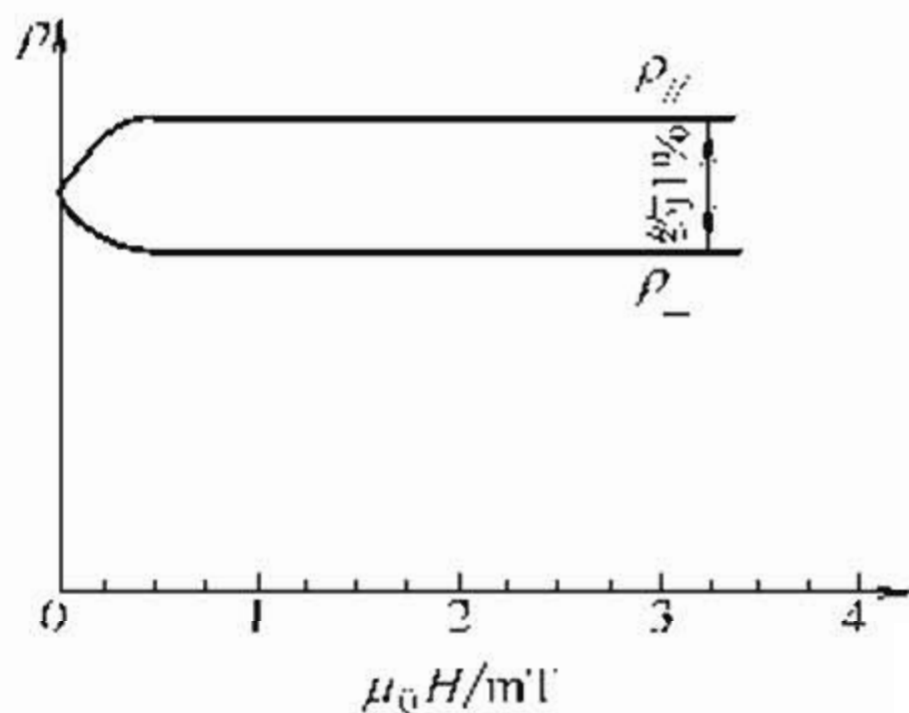


图 7-2 各向异性磁电阻 (AMR) 效应示意图



AMR 效应最大的材料是坡莫合金 ( $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$  合金), 这是一种性能优良的软磁材料。5K 下, 磁电阻相对变化量为 15%, 而饱和场只有 1mT, 室温下可达到 2.5%<sup>[3]</sup>, 这种材料早已用于磁记录的磁电阻磁头中。

AMR 通常可表示为:  $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho_{//} - \rho_{\perp})/\rho_0$ , 这里  $\rho_0$  为铁磁材料在理想退磁状态下的电阻率。理想的退磁状态很难实现, 通常将  $\rho_0$  取为  $\rho_{av} = (\rho_{//} + 2\rho_{\perp})/3$ 。由于最大的  $\Delta\rho/\rho_{av}$  值是在饱和状态下得到的, 所以还必须定义单位磁场所引起电阻率的变化作为器件的灵敏度,  $S_v = (\Delta\rho/\rho_{av})/\Delta H$ 。对于坡莫合金, 其饱和场约  $10^{-3}$  T, 故它的灵敏度  $S_v = (2.5 \times 10^3)\% \text{T}^{-1}$ 。

在许多体系中, 可观察到 AMR 效应随下式变化<sup>[4]</sup>:

$$\frac{\Delta\rho(H)}{\rho_{av}} = \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_{av}}\right) \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) \quad (7-1)$$

式中  $\theta$ ——电流  $J$  与磁化方向  $M$  之间的夹角。

AMR 效应来自于各向异性的散射, 而各向异性的散射被认为主要来源于自旋-轨道耦合和低对称性的势散射中心<sup>[5,6]</sup>。前者降低了电子波函数的对称性, 使电子的自旋与其轨道运动相关联。目前, 人们较普遍接受这一机制。通过对低浓度稀土杂质的研究, 1997 年 Fert 等人证实了自旋-轨道耦合在各向异性磁电阻中的作用。

早在 1857 年 Thomson 就在铁磁多晶体中发现了 AMR 效应, 直到百年以后, 才由 Hunt 提出可以利用铁磁金属的各向异性效应来制作磁盘系统的读出磁头。1985 年 IBM 公司将 Hunt 的设想付诸实现, 并将这样的读出磁头用于 IBM3480 磁带机上, 1990 年又将感应式的写入薄膜磁头与坡莫合金制作的磁电阻式读出磁头组合成双元件一体化磁头, 在 CoPtCr 合金薄膜磁记录介质盘上实现了面密度为  $1\text{Gb/in}^2$  的高密度记录方式。1991 年日立公司报道了在 3.5in 硬盘上利用双元件磁头实现了  $2\text{Gb/in}^2$  的记录方式, 所有这些磁头都是采用坡莫合金薄膜的 AMR 效应。

AMR 磁头一般是将坡莫合金溅射到铝衬底上制成, 随后再与写入用的感应磁头一起组装。因感应磁头需加绝缘填充材料, 这种材料需经  $250^\circ\text{C}$  左右的高温予以固化, 因此 AMR 读出磁头同时也



被加热到 250℃ 左右。

各向异性磁电阻效应尽管不大，但将其应用于磁头使磁记录有了革命性的发展。此外，利用各向异性磁电阻效应的位移传感器可用于数控机床、非接触开关；角度传感器可用于汽车测速与控速及旋转解码器等。所有这类磁电阻传感器具有灵敏度高、功耗小、体积小、可靠性高等一系列优点。新的电子器件随机存储器（RAM）也因此得到开发和利用，其输出信号强，信息记录密度大。尽管如此，各向异性磁电阻效应在室温下毕竟很小，而磁电阻器件的输出信号与磁电阻值成正比例关系，数值比各向异性磁电阻值大一个数量级以上的巨磁电阻效应的发现真正开创了磁电子学发展的新纪元。

### 7.3 巨磁电阻（GMR）效应

巨磁电阻（Giant magnetoresistance, GMR）效应主要指存在于磁性多层膜和颗粒膜等材料中的与电子自旋相关的磁电阻效应。可定性地用建立在自旋相关散射基础上的二流体模型来解释，其中较为直观的是等效电阻模型。由于传导电子的非磁性散射大多不使电子的自旋发生反转，故可以将导电分解为自旋向上和自旋向下两个几乎独立的电子导电通道，相互并联。当电子的自旋与铁磁金属的自旋向上的 3d 子带（即多数自旋）平行时，其平均自由程长，相应的电阻率低；而当电子的自旋与铁磁金属的自旋向下的 3d 子带平行（即反平行于多数自旋）时，其平均自由程短，相应的电阻率高。因此，当相邻铁磁层的磁矩反铁磁耦合时，自旋向上和向下的传导电子分别经受周期性的强、弱散射，表现为高阻态；而当相邻铁磁层的磁矩在磁场的作用下趋于平行时，自旋向上的电子在所有铁磁层中均受到较弱的散射，相当于自旋向上的电子构成了短路状态（图 7-3），这就产生了 GMR 现象。

1986 年，德国人 Grünberg 在 Fe/Cr/Fe 三明治结构中发现，当 Cr 层厚度合适时，两 Fe 层之间存在反铁磁耦合作用<sup>[7]</sup>。根据这一结果，法国的物理学家 Fert 设计了如图 7-4 所示的 Fe/Cr 多层膜，成功地使磁电阻效应得到放大。在 4.2K 时，2T 磁场下，磁电阻变化量达到近 90%。此后不久，Parkin 等人发现用较简单的溅射方法制



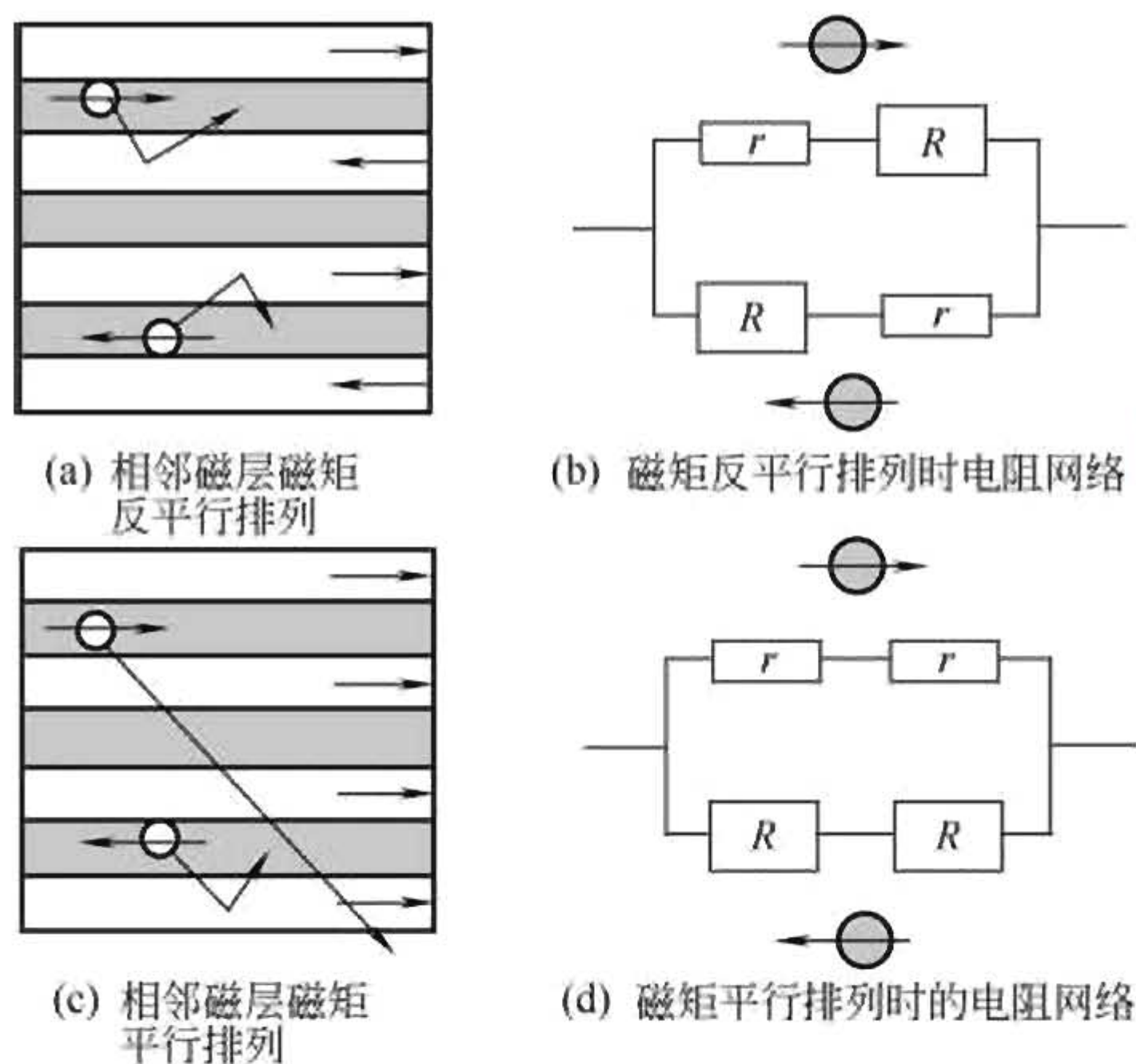


图 7-3 二流体模型示意图

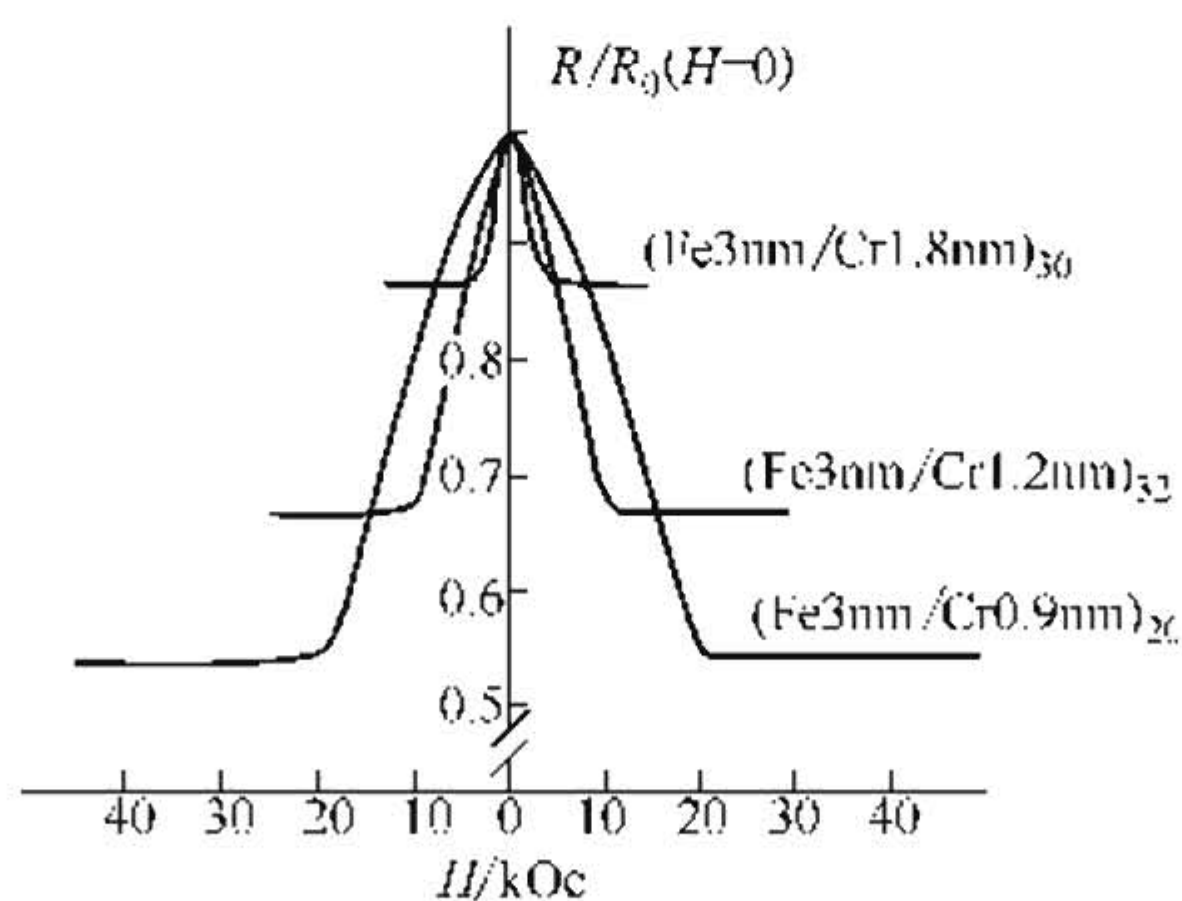


图 7-4 Fe/Cr 多层膜的磁电阻随外加磁场的变化关系<sup>[8]</sup>

备的多晶 Fe/Cr/Fe 三层膜和 (Fe/Cr) 多层膜同样有 GMR 效应<sup>[9,10]</sup>，其中后者在室温和低温 4.2K 时的 GMR 值分别为 25% 和 110%。由于这是在任何材料中从未发现过的特别大的磁电阻效应，为了把该效应和一般的磁电阻效应区别开，称为巨磁电阻 (Giant magnetoresistance, GMR) 效应。这是在多层膜研究中的巨大发现，也是凝聚态物理学近年来的巨大成就之一，引起了世界各国科学家



的普遍关注。为了解释 GMR 效应，在电子输运过程中必须考虑与自旋相关的散射效应，从而开拓了磁电子学的新学科，现已扩展为自旋电子学。

定义 GMR 比率有两种约定。按传统的定义： $M_R = (\rho_H - \rho_0) / \rho_0$ ，对负磁电阻材料，其值小于 100%。故常采用另外一种定义： $M_R = (\rho_0 - \rho_H) / \rho_H$ 。用此定义时数值为正，且可大于 100%，其中  $\rho_0$  和  $\rho_H$  分别为零场下和  $H$  磁场下材料的电阻率。大量的工作表明，GMR 效应广泛存在于过渡金属磁性多层膜、纳米尺度的磁性颗粒膜、自旋阀结构、磁隧道结中。

### 7.3.1 多层膜

各种铁磁层（Fe、Ni、Co 及其合金）和非磁层（包括 3d、4d 以及 5d 非磁金属）交替生长而构成的磁性多层膜中，大多都具有 GMR 效应，其中尤以多晶（Co/Cu）多层膜的磁电阻效应最为突出。室温、1T 磁场下 GMR 值为 70%，远大于多晶（Fe/Cr）多层膜的值，也大于大多数由铁磁合金和非磁元素组成的多层膜的值，仅在一定 Fe 含量的（CoFe/Cu）多层膜中，其磁电阻值比（Co/Cu）多层膜的有所增加。

多层膜 GMR 数值远较 AMR 大，为负值，基本为各向同性。其测试方法有两种：CIP（Current-in-plane），即电流沿膜面；CPP（Current flowing perpendicular to the plane），电流与膜面垂直。通常多采用 CIP 方式。但电子的运动是混乱的，可穿越若干层，并经受层内及界面自旋相关的散射，总电阻为电子经过各层的各个等效电阻的总和。在 CPP 模式下，由于电子是垂直于膜面穿过多层膜，要经受更多的与自旋相关的杂质和缺陷的散射（电子的自旋弛豫长度在微米数量级）；另外，非磁金属层的分流效应也被排除，因此垂直模式下可以得到更大的磁电阻效应。与 AMR 效应依赖于  $J$  与  $M$  之间的夹角不同，多层膜中 GMR 效应的大小取决于相邻铁磁层中  $M$  的相对取向。在这种工作模式下，自旋相关散射既可以发生在界面，也可以发生在磁性层的体内，因而可以得到更强的自旋相关散射作用。

多层膜的实际界面一般为 1~2 个原子层的过渡区，传导电子





在界面处往往会受到强烈的散射。Camley 和 Barnas 通过引入自旋相关的界面散射和体散射系数，采用半经典模型首先对磁性多层膜的 GMR 效应进行了定量计算。后来，Johnson、Camley、Dieny 以及 Falicov 等人更进一步地改进了自旋相关的界面散射的计算获得了和实验比较一致的定量的理论结果。基于量子输运理论的计算结果由 Levy 以及 Vedyayev 等人给出，所有这些理论都认为界面或体内的杂质和缺陷的散射是导致多层膜 GMR 效应的主要原因。此外，Schep 等人在区域自旋密度近似的框架下对电子结构效应做过研究，认为即使没有杂质散射，通过 s-d 杂化也可以导致 GMR 效应。目前，多数实验表明，多层膜 GMR 效应主要来源于界面自旋相关的散射，与界面原子排列的粗糙度密切相关，合适的界面粗糙度可获得较大的 GMR 效应。

应当指出，并不是所有磁性多层膜都有大的 GMR 值。但是，无论是否有 GMR 现象，都存在层间磁矩耦合的衰减振荡现象<sup>[11]</sup>，即铁磁层之间的耦合性质随非磁性中介层厚度的增加而表现为铁磁和反铁磁耦合的振荡变化，而耦合的强度随厚度成衰减变化。此外，在 Fe/Cr/Fe 单晶楔中<sup>[12]</sup>，不仅观察到了长周期的层间耦合振荡现象，而且还发现了一种周期仅为两个 Cr 原子层的短周期振荡现象，这个短周期振荡叠加在上述的长周期振荡上。在室温下，通过对 Co/TM 多层膜的系统研究（其中 TM 为非磁性过渡族金属），层间间接交换耦合的规律可总结成表 7-1 的结果，表 7-1 中每个元素给出了如下的四个量：对应于反铁磁交换耦合的第一个振荡峰位下的中介层厚度  $A_1$  (nm)；第一个峰位的反铁磁交换耦合强度  $J_1$  ( $10^{-7}$  J/cm<sup>2</sup>)；第一个反铁磁耦合区域内中介层厚度的大概范围  $\Delta A_1$  (nm)；耦合振荡周期  $P$  (nm)。表 7-1 中也给出了每个元素最稳定的晶体结构和 Wigner-Seitz 半径的值  $r_{ws}$  (nm)。从表 7-1 可以总结出如下的耦合规律：对各种中介层元素，其耦合振荡周期都在 0.9~1.0nm 之间，只有 Cr 为 1.8nm；对周期表中同一行的中介层元素，随元素的 d, s, p 壳层电子总数的增加耦合强度增加；对同一列的元素，随 d 壳层电子从 3d 到 5d 的增加，耦合强度减弱。



表 7-1 以过渡族元素和贵金属为中介层的 Co/TM  
多层膜中层间的耦合状况<sup>[11]</sup>

Ti <sub>(hcp)</sub>	V <sub>(bcc)</sub>		Cr <sub>(bcc)</sub>		Mn <sub>(cc)</sub>	Fe <sub>(bcc)</sub>	Co <sub>(hcp)</sub>	Ni <sub>(fcc)</sub>		Cu <sub>(fcc)</sub>	成分	
未耦合	9	3	7	7		铁磁体	铁磁体	铁磁体	8	3	A <sub>1</sub>	ΔA <sub>1</sub>
	0.1	9	0.24	18					0.3	10	J <sub>1</sub>	P
2.89	2.62		2.50		2.24	2.48	2.50	2.49	2.56		r <sub>ws</sub>	
Zr <sub>(hcp)</sub>		Nb <sub>(bcc)</sub>		Mo <sub>(bcc)</sub>		Tc <sub>(hcp)</sub>	Ru <sub>(hcp)</sub>		Rh <sub>(fcc)</sub>		Pd <sub>(fcc)</sub>	Ag <sub>(fcc)</sub>
未耦合	9.5	2.5	5.2	3		3	3	7.9	3	未耦合	未耦合	
	0.02	*	0.12	11		5	11	1.6	9			
3.17	2.86		2.72		2.71	2.65		2.69		2.75	2.89	
Hf <sub>(hcp)</sub>		Ta <sub>(bcc)</sub>		W <sub>(bcc)</sub>		Re <sub>(hcp)</sub>	Os <sub>(hcp)</sub>		Ir <sub>(fcc)</sub>		Pt <sub>(fcc)</sub>	Au <sub>(fcc)</sub>
未耦合	7	2	5.5	3	4.2	3.5		4	3	未耦合	未耦合	
	0.01	*	0.03	*	0.41	10		1.85	9			
3.13	2.86		2.74		2.74	2.68		2.71		2.77	2.88	

注：fcc：面心立方；bcc：体心立方；hcp：六角密集；cc：复杂立方表中的星号（\*）表示因只观察到一个反铁磁耦合峰，因而无法给出 P 的值。

在解释层间交换耦合的来源及层间交换耦合的大小随非磁层厚度变化的振荡现象时，比较成功的有：类 RKKY 理论；自由电子模型；空穴束缚模型；Anderson（即 s-d 混合）模型；量子干涉模型。Bruno 的量子干涉理论将交换耦合归因于布洛赫波在铁磁、非磁界面发生自旋相关的反射而产生的量子干涉，在这一理论模型的框架下能够比较成功地解释其余各种模型的结果，并且预言了交换耦合随铁磁层的厚度以及保护层的厚度具有同样的振荡变化，这些预言随后被实验所证实。

实验结果还表明，具有反铁磁耦合的磁性多层膜中，有巨磁电阻效应时，M<sub>R</sub> 亦随之振荡，其峰及谷分别相应于反铁磁和铁磁耦合<sup>[13]</sup>。需要强调的是，反铁磁耦合并非反平行磁化结构的必要条件，可以通过双矫顽力 H<sub>c</sub> 或反铁磁层的钉扎等方法来达到此目的<sup>[14]</sup>。

磁性金属多层膜的 GMR 效应强烈依赖于多层膜的具体结构，如磁层、非磁层的厚度和结构，周期数 N，缓冲层的成分及厚度