

文章编号: 1004-0609(2004)07-1129-04

双层复合材料的软磁性能^①

彭 坤, 成奋强, 胡爱平, 唐元洪
(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 利用单辊法制备单层非晶薄带, 采用双喷嘴快速凝固技术将 2 层合金直接复合到一起, 制备出双层非晶复合带材料。研究了单层薄带材料的软磁性能以及双层复合后软磁性能的变化, 结果表明: 将具有高的磁导率、低弛豫频率和高弛豫频率、较低磁导率两 2 种材料制成双层复合材料能有效地改善其软磁综合性能, 并根据畴壁运动动力学和内应力的影响进行了分析。该研究对改善软磁材料的综合性能具有重要意义。

关键词: 双层复合; 纳米晶; 磁性能

中图分类号: TM 271.2

文献标识码: A

Magnetic properties of Fe-based bilayer composite materials

PENG Kun, CHENG Feiqiang, HU Aiping, TANG Yuanhong
(College of Materials Science and Engineering,
Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Monolayer amorphous ribbons were prepared by single-roller spinning method. Two different amorphous ribbons can be layered together directly and bilayer amorphous ribbons can be obtained by the so-called double-nozzle melt spinning technique. The soft magnetic properties of the monolayer and bilayer ribbons were investigated. It is shown that the excellent synthetical magnetic properties can be obtained in the bilayer composite ribbons made of two type of materials with high permeability, low relaxation frequency and high relaxation frequency, moderate permeability respectively. This method is useful for the improvement of the synthetical magnetic properties in metallic soft magnetic materials.

Key words: bilayer composite; nanocrystalline; magnetic properties

20 世纪 60 年代末, 美国研究出用快速凝固技术制备非晶合金软磁材料, 80 年代后期至 90 年代初, 日本研究出在非晶合金基础上利用再退火晶化技术制备出纳米微晶软磁材料, 是软磁材料在电源技术应用中的两个重要进展, 从而掀起了纳米晶软磁材料的研究热潮。纳米晶软磁材料因具有良好的软磁性能而引起人们的广泛关注。在几类金属软磁材料中, FeMB(Nanoperm) 系纳米晶软磁材料因具有优异的软磁性能而成为研究热点^[1-3], 纳米晶软磁材料虽然具有高的饱和磁化强度, 极高的磁导率, 但是其弛豫频率(即元件在使用过程中的截止

频率)一般只有 20~50 kHz 左右, 因此该类材料多在中低频的情况下使用。对于一些中高频交流磁场的应用情况, 常希望将其高的磁导率保持到尽可能高的频率^[4-6]。而铁氧体材料, 虽然其弛豫频率较高, 但其磁导率值低, 也不能满足某些高技术领域应用要求。目前纳米晶软磁材料正沿着高频、多功能化方向发展^[7]。

1 实验

利用单辊法熔体快淬技术制备了宽约 1 mm,

① 基金项目: 教育部科学技术研究资助项目(104139); 湖南大学校基金重点资助项目

收稿日期: 2003-11-12; 修订日期: 2004-03-05

作者简介: 彭 坤(1971-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 彭 坤, 副教授; 电话: 0731-8821778; E-mail: kpeng@hunu.edu.cn

厚约 20 μm 的 $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_7\text{Cu}_1$ (样品 A) 和 $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_5\text{Zr}_{3.5}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_7\text{Cu}_1$ (样品 B) 的非晶条带, 利用“双喷嘴熔体快淬”技术 (double-nozzle melt spinning technique)^[8, 9] 制备了宽约 1 mm, 厚约 30 μm 的双层非晶态条带。利用 DTA 测量的结果确定晶化温度, 利用振动样品磁强计测量了准静态条件下的磁滞回线。将非晶条带绕成内径为 5 mm, 外径为 6.5 mm 的螺环形样品, 以供磁谱测量之用, 测量磁场为 0.4 A/m, 以保证测量的磁导率为初始磁导率。样品在真空中 600 $^{\circ}\text{C}$ 保温 30 min 进行晶化处理, 以获得纳米晶结构。

2 结果与讨论

淬态薄带经 X 射线衍射分析证实为非晶态。单层和双层非晶样品经 600 $^{\circ}\text{C}$, 30 min 进行晶化处理得到纳米结构 (见图 1), 并由 Scherrer 公式计算得到其平均晶粒尺寸为 12 nm 左右, 双层复合后对晶粒尺寸无明显的影响。只要得到样品的初始状态为完全非晶结构, 双层复合对材料的晶化过程及晶粒尺寸不会有太大的影响。

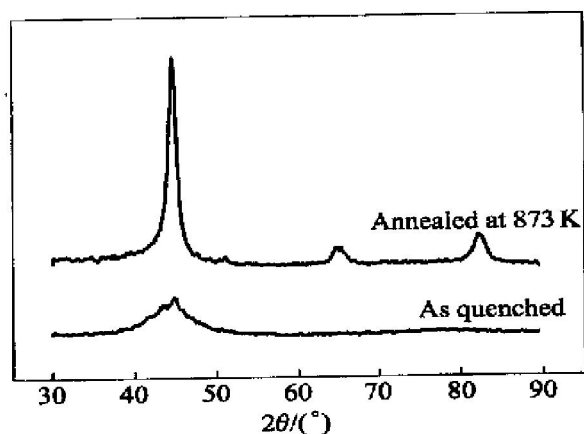


图 1 非晶和纳米晶样品的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of amorphous and nanocrystalline sample

利用振动样品磁强计 (VSM) 测量了准静态条件下的磁滞回线, 测量结果如图 2 所示 (M 为磁化强度, M_s 为饱和磁化强度)。样品 A 的矫顽力 H_c 很小, 只有 1.5 A/m, 样品 B 的矫顽力 H_c 较大, 约为 80 A/m。双层结构样品的磁化曲线显示为一个两步磁化过程, 这是由于两种具有不同矫顽力的材料磁化过程叠加的结果, 但又不是两者的简单叠加。因为双层复合带材的自由面处受到另一种成分

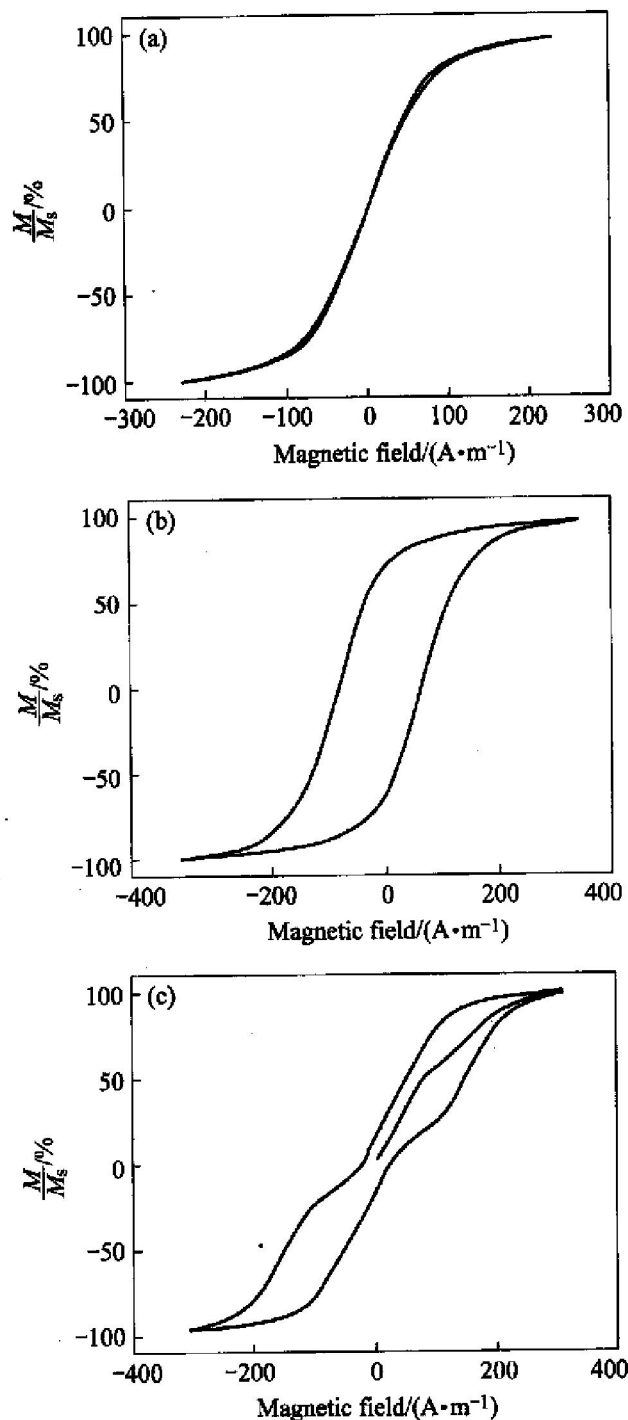


图 2 晶化后样品的磁滞回线

Fig. 2 Hysteresis loops of monolayer sample A (a), monolayer sample B (b) and bilayer sample (c) annealed at 873 K for 30 min

的影响很小, 其成分和结构等基本上与单层结构一致, 而 2 层材料之间存在一个过渡层, 一方面过渡层区域由于的成分和微结构与接近自由面处不一致, 另一方面晶化后存在残余应力分布, 这将会对其性能有所影响, 故复合后的性能不是两者的简单叠加。Duhaj 等^[10] 研究了利用双喷嘴工艺制备的 FeNiB-CoFeCrSiB 复合非晶带的界面层, 在制备态, 2 层之间存在亚微米级过渡层, 还测量了复合非晶

带的电阻率相当于两层非并联的效果, 电阻率将增加。由于电阻率的增加将会使涡流损耗减小, 从而有利于材料高频软磁性能的改善。

利用 HP4284A 阻抗分析仪对单层、双层复合带材的磁谱进行了测量, 频率范围为 100 Hz ~ 1 MHz, 外加磁场为 0.4 A/m, 测量结果如图 3 所示。磁谱显示出典型的弛豫型, μ' 在低频时基本上保持不变, 频率升高后发生弛豫, μ'' 峰值对应的频率为弛豫频率。由于测量磁场很小, 因此所测的磁导率值 μ' 可近似地认为与起始磁导率相等。根据畴壁钉扎模型, 当外加磁场低于钉扎场时, 畴壁被钉扎在缺陷处, 畴壁只随外磁场在其平衡位置附近振动。当频率低时, 这种振动过程是可逆的, 即在低频情况下, 磁导率与频率无关。而当频率增加到一定程度时, 由于畴壁的振动跟不上外磁场的变化, 从而发生弛豫。由图 3 可知, 材料 B 的弛豫频率远高于 A, 其实数磁导率低于 A, 这是由于 Mo 元素在晶界的析出等缺陷导致钉扎点之间的距离减小所造成的^[11]。双层复合带的弛豫频率远高于样品 A, 其实数磁导率高于样品 B, 即其磁性能取了两者的

长处。若外加磁场增大到 2~6 A/m 时, 此时的磁谱曲线表现出两个较为明显的弛豫过程, 这主要是由于两种材料的钉扎场大小不相同, 而此时的磁场正好处于两者之间, 故表现出两个弛豫过程。

当磁晶各向异性可以忽略时, 应力诱发磁晶各向异性将起一个主要作用。在复合带材中, 由于两种纳米晶合金带材的饱和磁致伸缩系数的差别, 复合带材的磁性能表现出特有应力效应。Kraus 等^[9]研究了 FeNiB-CoFeCrSiB 复合非带材与外应力的关系, 外应力只对饱和磁致伸缩系数不为零的 FeNiB 层有影响, 外应力改变了该层的各向异性, 从而造成磁化过程的变化。

由于组成复合带材的两种材料的弹性模量和热膨胀系数的不同, 虽然在退火过程中内应力能够得以消除, 但在随后的冷却过程中热膨胀系数大的材料将在该层中存在拉应力, 而热膨胀系数小的一层中存在压应力。至于内应力的分布及其分布, Kraus 等^[9]通过简化, 提出了计算内应力分布的模型, 并计算了沿薄带厚度方向的内应力分布的情况。同时, 由于内应力的存在将导致磁性能的变化。样品的磁导率与样品中的残余内应力的关系可以描述为^[12]

$$\mu_i - 1 = 8\pi M_s^2 / (9 \sigma \lambda_s) \quad (1)$$

式中 μ_i 为起始磁导率; M_s 为饱和磁化强度; λ_s 为饱和磁致伸缩系数; σ 为残余内应力。

由上式可知, 由于内应力存在将导致磁导率的下降, 应力只对饱和磁致伸缩系数不为零的材料的磁性能有影响, 而且饱和磁致伸缩系数越大这种作用越明显。

当试样加上 1 个很小的外加磁场时, 会引起畴壁运动的磁化过程, 因此应考虑畴壁运动的动力学问题。而软磁材料的磁化动力学可以表达^[13]为

$$m d^2x/dt^2 + \beta dx/dt + \alpha x = 2M_s H(t) \quad (2)$$

式中 m 为畴壁的有效质量; x 为畴壁的位移; β 为阻尼系数; α 为弹性回复系数; $H(t)$ 为随时间变化的磁场。

弛豫频率 f_0 可以表示为

$$f_0 = 2\pi\omega_0 = \frac{\theta}{2\pi\beta} \quad (3)$$

对于高磁导率材料, 磁导率可近似地表示为^[13]

$$\mu_i = (8\pi M_s^2 l) / (9 \gamma) \quad (4)$$

式中 l 为钉扎点之间的距离; γ 为畴壁能。

弹性回复系数的大小与畴壁能有关^[13], 即

$$\alpha = 18 \gamma / l^2 \quad (5)$$

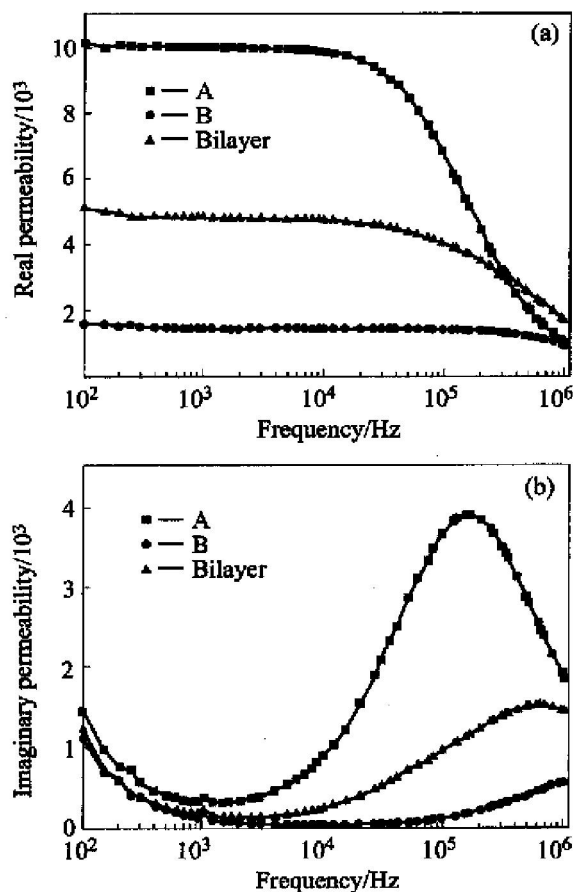


图 3 纳米晶材料的磁谱曲线

Fig. 3 Magnetic spectra of nanocrystalline alloy

由式(4)和(5)可以得到:

$$\mu_i = \frac{16\pi M_s^2}{\alpha l} \quad (6)$$

阻尼系数可以由下式表示^[14]:

$$\beta = \frac{4M_s^2 d}{\pi^2 \rho} \quad (7)$$

式中 ρ 为电阻率; d 为薄带厚度。

因此由式(3), (6)和(7)可以得到:

$$\mu_i \cdot f_0 = \frac{2\pi^2 \rho}{ld} \quad (8)$$

两种材料进行复合后电阻率会增加^[10], 这将有利于弛豫频率的提高。减小薄带的厚度也有利于弛豫频率的提高, 如同种材料制成的薄膜样品的弛豫频率远高于薄带样品。具有不同磁致伸缩系数和不同热膨胀系数的材料复合后, 材料内部将产生内应力, 而局部的内应力也会成为钉扎中心, 从而使钉扎点之间的距离减小, 这些都会使弛豫频率的提高。尽管这些因素都会使磁导率有不同程度的降低, 但是能较显著提高其弛豫频率, 使磁导率和弛豫频率的乘积提高。

根据这些分析可以得知, 可能通过复合的方法来改善材料的软磁性能。要得到具有优良性能的软磁材料样品, 可以采用两种具有近似为零磁致伸缩系数的材料进行复合, 并制备薄的条带样品, 这样一方面可尽量减少由于复合产生的内应力导致磁性能的降低, 另一方面可提高其弛豫频率, 使 $\mu_i \cdot f_0$ 提高, 从而获得具有优良综合性能的软磁材料。

3 结论

由具有高的磁导率、低弛豫频率和高弛豫频率、较低磁导率的两种材料制成双层复合纳米晶软磁材料能具有优良的综合性能, 并根据畴壁运动动力学和内应力的影响进行了分析。双层复合的办法能够有效地改善软磁材料的综合性能。

REFERENCES

- [1] Suzuki K, Makino A, Inoue A, et al. Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe-M-B-Cu (M = transition metal) alloys with high saturation magnetization[J]. J Appl Phys, 1991, 70: 6232 - 6237.
- [2] Makino A, Hatanai T, Inoue A, et al. Nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) alloys and application[J]. Mater Sci Eng A, 1997, 226 - 228: 594 - 602.
- [3] Makino A, Inoue A, Masumoto T. Nanocrystalline soft magnetic Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb), Fe-M-O (M = Zr, Hf, rare earth) alloys and their application[J]. Nanostructural Materials, 1999, 12: 825 - 828.
- [4] Hasegawa R. Present status of amorphous soft magnetic alloys[J]. J Magn Magn Mater, 2000, 215 - 216: 240 - 245.
- [5] ěkorvnek I, Kim C G, Kovc J, et al. Soft magnetic behaviour and permeability spectra in amorphous and nanocrystalline Fe_{80.5}Nb₇B_{12.5} alloys[J]. J Magn Magn Mater, 2000, 215 - 216: 440 - 442.
- [6] Petzold J. Advantages of soft magnetic nanocrystalline materials for modern electronic applications[J]. J Magn Magn Mater, 2002, 242 - 245: 84 - 89.
- [7] 都有为. 磁性材料进展[J]. 物理, 2000, 29(6): 323 - 332.
- [8] DU Yourwei. The development of magnetic materials[J]. Physics, 2000, 29(6): 323 - 332.
- [9] Mehnen L, ěvec P, Pftzner H, et al. Displacement sensor based on an amorphous bilayer including a magnetostrictive component[J]. J Magn Magn Mater, 2003, 254 - 255: 627 - 629.
- [10] Kravs L, Halar V, Zveta K, et al. An amorphous magnetic bimetallic sensor material[J]. J Appl Phys, 1995, 78(10): 6157 - 6164.
- [11] Duhaj P, ěvec P, Majkov E, et al. Magnetic properties of FeNiB-CoFeCrSiB amorphous bilayer ribbons[J]. Mater Sci Eng A, 1991, 133: 662 - 665.
- [12] PENG Kun, QIN Wen, GAO Wen-li, et al. Crystallization and soft magnetic behavior of Fe_{85.6-x}Mo_xZr_{3.3}Nb_{3.3}B_{6.8}Cu₁ alloys[J]. J Alloys and Compounds, 2002, 346: 308 - 310.
- [13] Miranda H, Munoz J L, Chen D X, et al. AC susceptibility and domain wall dynamics in iron-based amorphous ribbons[J]. J Magn Mater, 1996, 162: 60 - 68.
- [14] Aguilar-Sahagun G, Quintana P, Amano E, et al. Equation of motion of domain walls and equivalent circuits in soft ferromagnetic materials[J]. J Appl Phys, 1994, 75: 7000 - 7002.
- [15] Turtelli R S, Grssinger R, Kussbach C, et al. Study of frequency dependencies of the complex magnetic AC-permeability after effect in amorphous Fe₆₄Co₂₁B₁₅ and Fe₈Co₇₇B₁₅ alloys[J]. J Appl Phys, 1998, 83(3): 1581 - 1587.

(编辑 陈爱华)