

全国纳米磁性材料和物理
学术讨论会
会议文集

山东·牟平

一九九三年十月

目 录

1. Fe-Cu-Nb-Si-B 超微晶软磁合金优良磁性探源
何开元 白奎昌 智靖 熊湘沅 隋曼龄 程力智
(东北大学, 沈阳 110006) 1
2. 纳米微晶FeCuNbSiB合金高初始磁导率研究
张家骥 涂国超 李殿英 史长利 杨会生
(首钢冶金研究所) 3
3. 新型铁基纳米晶软磁合金的磁性能
张延忠
(上海钢铁研究所 上海200940) 5
4. 几种新型铁基纳米晶软磁合金的Mossbauer研究
许桂琴 金慧娟 张延忠 杨燮龙
(上海钢铁研究所 上海200940 华东师范大学 上海200062) 7
5. 新型铁基非晶合金Fe-Cu-M-Si-B (M=Nb, Mo, W, Zr, V) 的Mossbauer效应研究
金慧娟 许桂琴 张延忠 杨燮龙
(上海钢铁研究所 上海200940 华东师范大学 上海200062) 9
6. 纳米晶铁磁体的低温磁化强度和自旋波激发
郭慧娟, K. Zaveta, 沈保根, 杨红缨, H. Kronmüller
(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室 北京 100080) 11
7. 纳米晶合金FeCuNdMSiB (M=Nd, V, Mo) 电阻率的静水压效应
苏芳^{1, 2} 谢斌¹
(1. 中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)
(2. 中国科学技术大学结构分析开放实验室) 13
8. Fe-Ni-B纳米金属玻璃的制备和结构
吴雪梅 徐松 高风 许裕生
(苏州大学物理系 中心实验室 215006) 15
9. Fe基纳米晶软磁材料的结构测定
隋曼龄 何开元 刘轶 周飞
(东北大学 沈阳 110006) 17

10. Fe-Ni-B非晶超细颗粒的氧化特性研究
 吴正 李香箐 胡炳元 杨燮龙
 (华东师范大学物理系 上海 200062)
 蔡鹿意 姜继森
 (华东师范大学化学系 上海 200062)
 章靖国 张奇
 (上海钢铁研究所 上海 200940) 19
11. Fe-Cu-Cr-V-Si-B 纳米结构与磁性的穆斯堡尔研究
 杨燮龙 吴正 胡炳元 李香箐 (华东师范大学 上海 200062)
 张延忠 金慧娟 许桂琴 (上海钢铁研究所 上海 200940) 21
12. Fe-(Cu-Nb)-Si-B纳米晶合金的磁致伸缩研究
 卢志超 鲜于泽 严雪琴 周飞 +吕曼起
 (东北大学 沈阳 110006 +中国科学院金属研究所 沈阳 110015) 23
13. $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_7\text{B}_2$ 纳米晶合金的热膨胀研究
 鲜于泽 卢志超 +沈保根
 (东北大学物理系 沈阳 110006, +中国科学院物理所 北京 100080) 25
14. 纳米晶合金的热膨胀和磁致伸缩测试装置
 卢志超 鲜于泽 (东北大学物理系 沈阳 110006) 27
15. 超微晶软合金的双相无规各向异性模型
 纪松 杨国斌 王润 (北京科技大学) 29
16. FeCuNbSiB非晶合金最佳纳米化处理测定
 林德明 王华生 林木良 陈泳军
 (中山大学 广州 510275) 31
17. 铁基超微晶合金的空气横磁热处理研究
 李志华 陈文智 张国祥
 (冶金部钢铁研究总院 北京 100081) 33
18. 超微晶合金的空气热处理研究
 陈文智 李志华 张国祥
 (钢铁研究总院精研部 北京 100081) 35
19. 非晶和微晶FeCuNbSiBMo 合金的磁各向异性
 许裕生 翟峰* 吴名* 徐松 金宗明 吴民生 高凤*
 (苏州大学中心实验室 215006, *苏州大学物理系 215006) 37

20. 化学还原法制备铁锰硼合金超细粉末的研究
高凤* 许裕生 徐松 金宗明 薛青 翟峰* 吴名*
(苏州大学中心实验室 215006, *苏州大学物理系 215006) 38
21. 金属铁纳米粒子的量子尺寸效应和磁性研究
李华 姜寿亭 梅良模 李~~群~~修 高汝伟
(山东大学物理系 济南 250100) 39
22. Er-Co纳米合金界面层电子结构及磁性研究
李华 姜寿亭 梅良模 高汝伟
(山东大学物理系 济南 250100) 41
23. 金属系磁流体的研制
徐教仁 刘思林 藤荣厚 柳学全
(冶金部钢铁研究总研 北京 100081) 43
24. 锂铁氧体纳米晶材料的磁性研究
杨桦 宋利株 王子忱 吴凤清
(吉林大学化学系 长春 130023)
王建平 罗河烈
(中国科学院物理研究所 北京 100080) 45
25. 纳米晶 $\text{BaCoTiFe}_{10}\text{O}_{19}$ 薄膜的结构和磁性
顾本喜 张红焰 翟宏如 鹿牧 苗永智
(南京大学物理系 南京 210008) 47
26. 复合材料的非线性光学性质
蒋青 (苏州大学物理系 215006) 49
27. ESR研究纳米 ZrO_2 的 γ 辅照效应
侯碧辉 王大志¹ 梁~~德~~又² 韩宪泽
(中国科技大学物理系, 1材料科学系, 2结构分析开放实验室
合肥 230026) 50
28. 纳米 Fe_3O_4 微粉的磁性及聚合体的形貌
熊永红* 熊曹水 朱弘 孙天富 周緬来 汪治州 张艳
(中国科技大学*基础物理中心 物理系 230026) 52
29. 纳米Fe-Cu的结构与磁性研究
熊永红 韦世强 刘文汉 刘方新 熊曹永 朱弘 孙天富
(中国科学技术大学 基础物理中心 物理系 230026) 54

30. $\text{Fe}_{88}\text{X}_{12}$ ($\text{X} = \text{N}, \text{B}$) 纳米材料的结构和磁性
朱弘 熊曹水 熊永红* 孙天富 李煜 彭晟 皮雳 管小虎
(中国科技大学物理系 基础物理中心 230026) 56
31. 非晶—纳米晶 $\text{Fe}_{81.5}\text{P}_{18.4}\text{Yb}_{0.1}$ 合金的PAT和TEM研究
杜先智 张亚增 王丽君 方建勋 翟林华 柳文玄
(安徽师范大学物理系 芜湖 241000)
王志恩 (中国科学院安徽精密机械研究所)
彭道响 (中国科学院固体物理研究所) 58
32. 纳米结构Co-Cu-Ag合金颗粒膜的室温巨磁阻效应
张世远 陈海晖 张戈 吴锦夏 张妍 许自然 蒋建忠 桑海 都有为
(南京大学物理系 南京 210008) 60
33. 纳米尺度 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 微粉的磁性研究
张林 梅良模 刘宜华 钟维烈 张需霖 杨祥等 (吉林大学化学系 长春 130023)
(山东大学物理系 济南 250100) 62
34. 纳米 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ 半磁半导体薄膜的结构研究
岳书彬* 张林 梅良模 张连生 张汝贞
(*山东大学实验中心 济南 250100 山东大学物理系 济南 250100) 64
35. 纳米Fe微粉的结构及晶格动力学研究
杨文平 李发伸 薛德胜
(兰州大学物理系 兰州 730000) 66
36. β -Sn超细微粉的氧化行为研究
杨文平 薛德胜 李发伸
(兰州大学物理系 兰州 730000) 68
37. FeSi-SiO_2 颗粒膜制备与磁性研究
葛翔 都有为
(南京大学物理系 南京 210008) 70
38. 激光法制备链状纯铁磁粉及其磁粘滞性
高晓云 李谨 侯登录 杨福明
(北京化工学院 北京 100029)
钟夏平 罗河烈
(中国科学院物理研究所 北京 100080) 72

39. 颗粒间相互作用对磁流体磁性能的影响
 柳学全* 王润** 滕荣厚* 周寿增** 刘思林* 徐教仁*
 (* 冶金部钢铁研究总院 北京 100081)
 (** 北京科技大学 北京 100083) 74
40. 高能球磨法制备Raney镍催化剂
 孙世杰 陈洪 滕荣厚* 徐祖雄 马如璋
 (北京科技大学材料物理系 100083)
 (* 冶金部钢铁研究总院 100081) 76
41. 浸漆固化对超微晶软磁合金磁性的影响
 李春 王新林 王立军 李玉国
 (冶金部钢铁研究总院 100081) 78
42. FeCuMoSiB 系超微晶合金的磁性及其稳定性研究
 陈国钧 吕健
 (首钢冶金研究所) 80
43. Fe基纳米晶材料在电子镇流器中的应用
 王华生 林德明 郑国桢
 (中山大学 广州 510275 广东机械学院) 82
44. 晶粒表面化层对纳米晶体铁电导的影响
 孙继荣* 易孙圣* 魏玉年* 张俊先* 高晓云*
 (a 中国科学院物理研究所 b 北京化工学院) 84
45. 纳米铁颗粒的基本磁特性研究
 王建平 蔡建旺 罗河烈
 (中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室 北京 100080) 86

Fe-Cu-Nb-Si-B 超微晶软磁合金优良磁性探源

何开元 白奎昌 智 靖 熊湘沅 隋曼龄 程力智

东北大学, 沈阳, 110006

铁基超微晶软磁合金具有十分优异的软磁特性。其典型成分是 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$,^[1]它在最佳温度退火以后含有晶粒直径约为 10nm 的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶相以及剩余非晶相。在现有文献中, 对这种合金具有高磁导率和低矫顽力的原因归纳为以下两点: 1. 在退火以后具有很低的磁致伸缩; 2. 对于晶粒十分细小的超微晶合金, 其有效磁各向异性常数 $\langle K \rangle$ 比 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 合金有明显降低。这两点理由已几乎为大家所公认。但新近根据我们实验室以及文献中的数据分析, 我们发现单单用以上两个原因尚不足以说明该合金在退火过程中磁性的变化, 还应探求其它原因。

一、在退火过程中磁导率及矫顽力的变化 图 1 中示出 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金在不同温度退火后磁导率及矫顽力的变化。文献[2, 3]中, 相近成分合金的磁导率随退火温度的变化, 与本实验类似, 因此合适的理论应能说明图 1 所示的高峰和深谷。

二、磁致伸缩(λ_s)和晶粒直径(D)随退火温度的变化 我们用小角磁化矢量转动方法测得合金的 λ_s 随退火温度的变化曲线如图 2 所示。

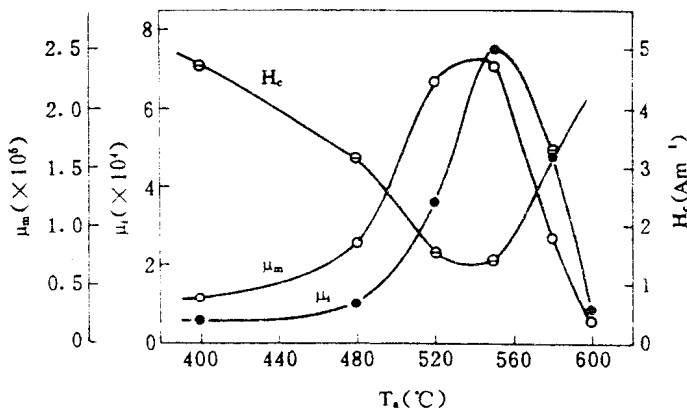


图 1 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金在不同温度退火后磁导率及矫顽力的变化

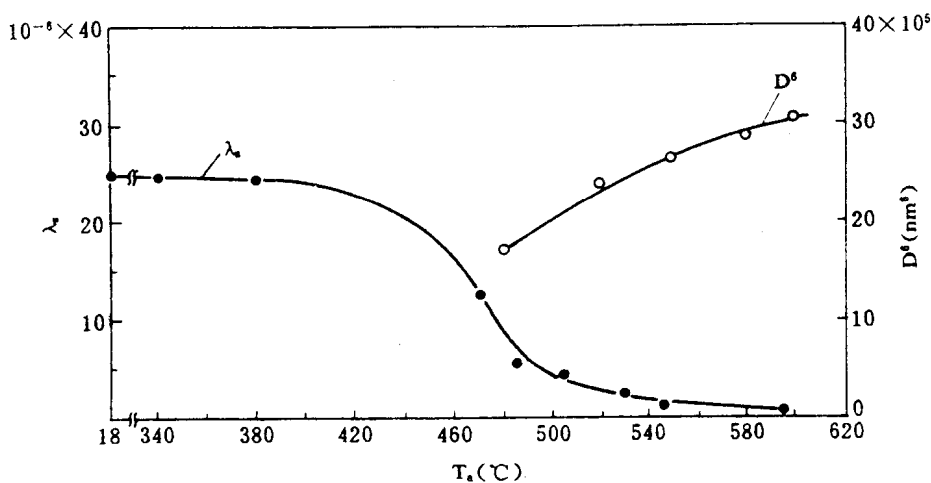


图 2 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金的磁致伸缩及晶粒直径的 6 次方(D^6)随退火温度的变化

按 Herzer 理论^[1]合金的有效磁各向异性常数 $\langle K \rangle$ 随纳米晶的晶粒直径 D 的增加而增大, 并且有 $\langle K \rangle \propto D^6$ 关系。在图 2 中示出 D^6 随退火温度的变化, 它代表 $\langle K \rangle$ 随退火温度的变化。因此图 2 中的两曲线分别表示 λ_s 和 $\langle K \rangle$ 随 T_a 的变化。由图可见, 在 $T_a = 480^\circ\text{C}$ 以上, 这两条曲线都是随 T_a 平缓变化的, 因此由它们的线性叠加不可能出现像图 1 矫顽力所示的明显的深谷。

三、在退火过程中晶相及非晶相的磁化强度的变化 前节的实验结果说明, 仅仅用 λ_s 和 $\langle K \rangle$ 的变化不足以解释实验结果, 因此我们提出影响合金磁导率 (或矫顽力) 的第三个主要因素是晶相和非晶相的磁化强度的差值 ΔM_s 。主要论点如下: 对于大晶粒的单相软磁材料而言, 其晶界所占比例甚小, 因此通常不将它当作第二相, 而对于纳米晶软磁材料而言, 虽然晶相是单一的相 (如 α 相); 但由于剩余非晶相或晶界相所占之比例很大, 因此应将它视作双相材料。对于双相软磁材料而言, 如果两相的磁化强度差 ΔM_s 很大, 则在材料内部将出现不利于畴壁移动的杂散磁场而影响软磁性能, 因此为了获得最佳磁性, ΔM_s 应很小或为零。

对于本工作中所研究的合金, 我们用 X-射线, 穆斯堡尔谱及磁分析方法测定出在不同温度退火后合金中晶相及剩余非晶相的比磁化强度, 结果如图 3 所示。由图可见, $\Delta\sigma_s$ 随退火温度 T_a 的变化出现一个低谷, 可以设想这一低谷是造成磁导率 (图 1) 出现高峰的原因, 只是和 σ_s 最小值对应的温度在 520°C , 而不是 540°C , 但如同时考虑到 λ_s 值随 T_a 升高而明显下降 (见图 2 曲线) 这一因素, 是可以说明何故磁导率的峰值出现在 $540 \sim 550^\circ\text{C}$ 的。

四、结 论 Fe-Cu-Nb-Si-B 超微晶软磁合金是一种两相合金, 它的优良磁性不仅来源于低的磁致伸缩和低的有效磁各向异性而且还和其中晶相及非晶相的饱和磁化强度的差值 $\Delta\sigma_s$ 有关。仅当 λ_s , $\langle K \rangle$ 及 $\Delta\sigma_s$ 同时很小或趋近于零时, 可获得最佳磁性。

本工作得到国家自然科学基金的资助并得到中国科学院国家磁学重点实验室及快速凝固非平衡合金开放实验室的资助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys. 64(1988), 6044.
- [2] T. H. Noh, M. B. Lee, H. J. Kim and I. K. Kang, J. Appl. Phys. 67(1990), 5568.
- [3] G. Herzer and H. Warlimont, Nanostructured Materials, Vol.1(1992), 263.

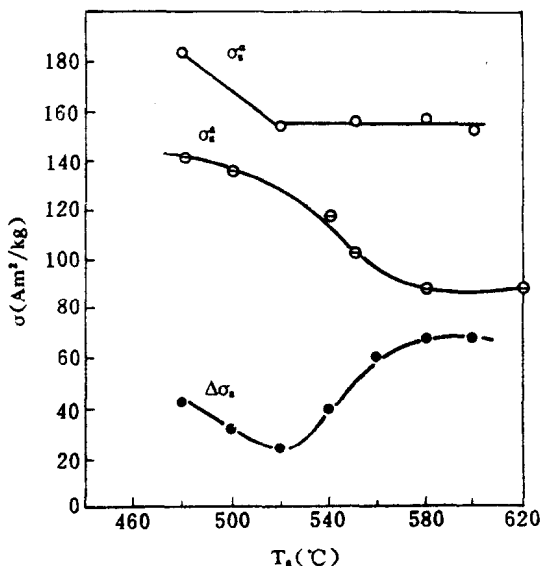


图 3 经不同温度退火一的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金中两相的饱和磁化强度及其差值

σ_s^α — α -Fe(Si)相的比磁化强度

σ_s^β —剩余非晶相的比磁化强度 $\Delta\sigma_s = \sigma_s^\alpha - \sigma_s^\beta$

纳米微晶 FeCuNbSiB 合金高初始磁导率研究

张家骥 涂国超 李殿英 史长利 杨会生
(首钢冶金研究所)

摘要

对 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 、 $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 三种合金进行了不同晶化程度下的磁导率—温度曲线试验, 发现了后者合金的 Hopkinson 峰的反常宽化效应, 试验还表明, Cu 导致的高密度晶化形核和 Nb 在晶界非晶相中的梯度分布可能是导致该合金高的初始磁导率的直接原因。

前言

晶粒直径约 20nm 的 FeCuNbSiB 合金(Finemet)具有极高初始磁导率 μ_i 和优良的高频磁性, 目前已成为许多磁学和材料工作者所注目。Herzer^[1]引用了铁磁交换长度 L_{ex} 的概念, 认为当 L_{ex} 远大于晶粒尺度的情况下, $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒的有效磁晶各向异性 K_1 被干扰平均化而减小, 导致 μ_i 的提高, 但是这种模型未能详细考虑 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒周围的残余非晶相的存在以及各种元素的微区分布状态对技术磁化行为的影响。

本文力图通过 μ_i —温度的关系曲线试验探讨 FeCuNbSiB 合金的多相结构和各元素分布的不均匀性, 进一步讨论 μ_i 的 Hopkinson 峰的异常变化以及高初始磁导率的机制。

实验方法

用单辊法制备了 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 、 $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 三种合金的 8mm 宽、22 μm 厚的非晶条带, 绕制成外径 20mm、内径 12mm 的环形样品, 使用阻抗分析仪测量 $f=2\text{KHz}$ 、 $H_m=0.4\text{A/M}$ 条件下的弱场磁导率 μ_4 , 专门制作了可在位升温的 μ_4 动态测量连续记录装置, 样品的升温速度为 10°K/min 。

用 x 线衍射仪慢扫描精密测量晶化相的晶格常数, 用 Mosbuer 谱试验分析了晶化过程中的样品的超精细场的分布。

结果与讨论

作者早先的工作已表明^{[2][3]}, 对于 $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 合金, 采用非晶—晶化方法可以形成纳米晶结构的高初始磁导率材料, 它是由几十纳米尺度的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶化相和残余非晶相组成的复相结构, 为了进一步探讨 Cu 和 Nb 元素对晶化过程的作用以及它们对磁性的影响, 试验研究了以下三种合金在不同晶化阶段中的 μ_4 的温度关系。

对 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 、 $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 三种非晶合金分别以 10°K/min 速度先升温至 T_{a1} , 同时动态测量磁导率 μ_4 —温度关系曲线, 在 T_{a1} 保温 5 分钟后空冷至室温, 再重新升温动态测量 μ_4 至新的温度 T_{a2} ($T_{a2} > T_{a1}$) 保温、空冷, 反覆进行, 每次 T_a 都增加 $20\sim 40^\circ\text{K}$, 这样得到了不同 T_a 保温后的一系列 μ_4 —温度 T 曲线, 如图 1 所示, 可知, 随着 T_a

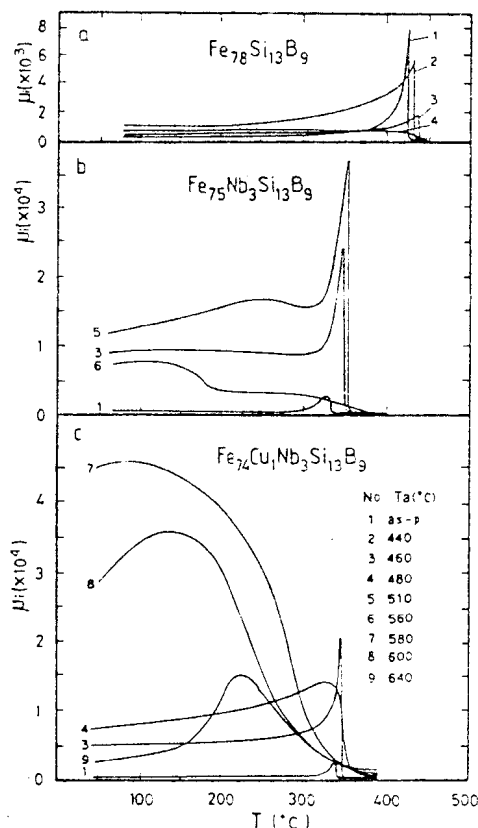


图 1 三种非晶合金在不同 T_a 予退火后样品的初始磁导率 μ_i 的温度关系曲线。

图 1 表明, 三种合金分别在 430°C 、 360°C 和 345°C 处出现非晶相的 Hopkinson 尖峰, 它分别表示了各合金非晶相的居里温度。由 FeNbSiB 合金的图 1 (b) 可见, 对于 $T_a=510^\circ\text{C}$ 的曲线 5, 在低温 250°C 范围出现了较不明显的 μ_4 宽峰, 同时仍保留有非晶主相的尖锐 Hopkinson 峰, 这种峰形与通常的晶态坡莫合金和高初始磁导率的钴基非晶的峰形非常相似, 表明在非晶主相存在的情况下, 发生了由于部分晶化导致的局部成分或结构的不均匀性, 引起了低温宽峰的出现。

当同时加入 Cu 和 Nb 时, 图 6 (C) 的升温曲线发生了异常变化, 当 $T_a = 480^\circ\text{C}$ 时, 非晶相的 Hopkinson 尖峰变宽并逐渐移向低温, 当 T_a 升至 580°C 最佳退火状态时, 峰位已接近室温, 形成了高而宽的峰形, 使室温范围的 μ_r 磁导率达到最高值。

上述非晶主相的 Hopkinson 尖峰的宽化效应表明, 此时, 成分结构均匀一致的非晶相已不存在, 不少作者用 x 线和场离子显微镜的试验已证明^{[4][5]}, 在该合金的晶化初期, Si 元素向 α -Fe 晶核扩散富集, 而 Nb、B 原子由晶核部位反向排出到周围的非晶相, 由于 Nb 原子半径很大, 扩散迁移率低, 在非晶相内将存在 Nb 原子的浓度梯度。鉴于 Nb 显著降低非晶的居里点, 因此在非晶相中 Nb 元素的平缓浓度梯度将会导致沿温度轴展开的一个居里温度谱和 Hopkinson 峰的宽化现象。

用 Mossbauer 谱方法对 $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_7\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 非晶于不同温度于退火后测量了非晶相的超精细场 Hnf。结果表明, 当退火温度大于 500°C 时, 非晶相平均超精细场 Hnf 有显著降低, 这证实了由晶化相排出的 Nb、B 原子进入非晶, 使非晶内 Fe 原子周围局域内场减弱。对经 510°C 退火后的样品进一步测量了 Hnf 的分布曲线如图 2 所示, 与制备态 a) 相比, 在相同非晶区内, Hnf 的分布扩宽, 出现了低场和高场两个分峰, 这证实了残余非晶相中, Nb、B 等原子分布的不均匀性和 Nb 浓度梯度存在的可能性。

值得指出的是, 产生非晶主相 Hopkinson 峰的宽化效应应具备一个必要条件: 即非晶中带有 Nb 浓度梯度的区域体积应该足够大, 才能对整个样品磁性产生显著的影响。作者的早先工作已表明^[1]在 FeCuNbSiB 系中, 由于 Cu 的加入, 在 370°C 左右的低温可形成 $20\sim 30\text{nm}$ 间距的高密度 α -Fe 晶核, 可以认为, Nb 原子浓度梯度区的体积应与 α -Fe 形核密度成正比, 这样可以解释, 为什么对于不加 Cu 和加 Cu 的两种合金 (图 1 的 b) 和 c)) 在 Hopkinson 峰的宽化效果和磁导率的行为会有显著的不同。

实际上, 影响初始磁导率的因素是很多的, 例如, 晶界非晶相与晶化相间的磁交互作用, 晶化相 α -Fe(Si) 的 DO_3 结构及其软磁特性以及在不同温度下的磁后效和 K_1 、 λ_s 的参数变化等, 但是应该指出, 对于高初始磁导率的坡莫合金和钴基非晶, 它们的最佳状态几乎也都与某种程度的微区结构或成分的不均匀性有关, 例如, K 状态、短程有序、局域晶化等。可以认为, 过去关于大块均匀相结构的高初始磁导率的理论, 通常习惯最终归结于磁各向异性 (K_1 和 K_u) 和磁致伸缩 λ_s 的减小。但是, 对于结构不均匀的纳米晶结构、微区成分不均匀性以及带有界面的纳米尺度的复相结构来说, K_1 和 λ_s 已成为一种平均化的宏观表象性质。这样, 进一步探讨各种纳米尺度的不均匀性对技术磁化和磁畴行为的影响则是非常必要的。

结论

在 FeCuNbSiB 合金中发现了非晶相 Hopkinson 峰的宽化和向室温移动现象, Cu 导致的高密度 α -Fe (Si) 形核和 Nb 在残余非晶中的梯度分布可能是导致这种峰形宽化和高的初始磁导率的直接原因。

参考文献

- [1] G. Herzer, IEEE Trans. MAG-26(1990)1397.
- [2] Zhang Jia Ji, et al., Proc. of ISPM'92, 49.
- [3] 涂国超、张家骥、史长利、季雨, 金属学报, Vol. 27, No.3 (1991) B214.
- [4] 张家骥, 涂国超, 史长利, “非晶合金”待发表.
- [5] K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett., Vol 58(1991) 2181.

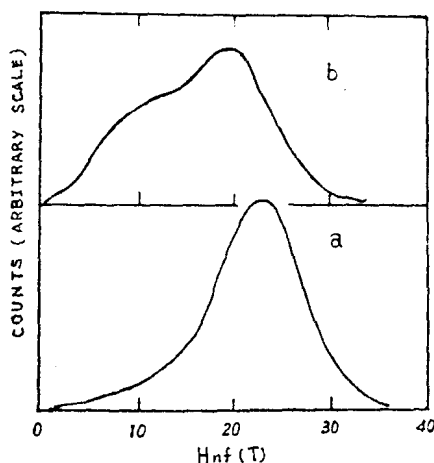


图 2 $\text{Fe}_{74}\text{Cu}_7\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ 非晶相超精细场 Hnf 的分布: a) 制备态 b) 510°C 予退火后。

新型铁基纳米晶软磁合金的磁性能

张延忠

上海钢铁研究所 上海200940

已报道的纳米晶合金 $\text{Fe}_{78.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_8\text{Si}_{11.5}\text{B}_0^{[1]}$ 和 $\text{Fe}_{78.1}\text{Cu}_{1.2}\text{Nb}_{8.2}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{10}^{[2]}$ 显示出优良的软磁性能。 $\text{Fe}_{78.1}\text{Cu}_{1.2}\text{Nb}_{8.2}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{10}$ 的带材已被用来制造输出功率为0.1-2kW的开关电源主变压器磁芯。因为含有较昂贵的Nb,这两种合金的成本仍比较高。我们用较便宜的Cr, V, Mo和W 部分或全部代替Nb, 开发了五种新的纳米晶软磁合金 $\text{Fe}_{74.2}(\text{CuNbMo})_{4.8}\text{Si}_{11.8}\text{B}_8$ (合金1), $\text{Fe}_{74}(\text{CuNbV})_6\text{Si}_{11.8}\text{B}_8$ (合金2), $\text{Fe}_{72.5}(\text{CuNbV})_{8.5}\text{Si}_{11.8}\text{B}_8$ (合金3), $\text{Fe}_{78.5}(\text{CuNbW})_{8.5}\text{Si}_{11.8}\text{B}_8$ (合金4)和 $\text{Fe}_{80.5}(\text{CuCrV})_{9.5}\text{Si}_{11.8}\text{B}_8$ (合金5)。本文简明地报道了这些合金的磁性能水平, 并与 $\text{Fe}_{78.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_8\text{Si}_{11.5}\text{B}_0$ (合金6)、 $\text{Fe}_{78.1}\text{Cu}_{1.2}\text{Nb}_{8.2}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{10}$ (合金7)以及优良的功率Mn-Zn铁氧体 $\text{B}_{70.4}$ 的性能作了比较。

一. 实验

这五种合金的宽1cm, 厚为25-28 μm 的非晶带是用单辊液态快淬法制成。用带绕成内径2.0cm外径2.7cm的环形样品, 在适当温度下在氮气中进行无磁场退火, 而后测量磁性能。直流磁性和交流有效磁导率 μ_e 的测量条件及方法已在文献[2]说明。用岩崎电气公司制造的B-H分析仪在 $f=20-1000\text{kHz}$ 范围内测量不同幅值磁通密度 B_m 下的铁损P和相应的幅值磁导率 μ_{ac} 。

二. 实验结果

表1 新合金和比较材料的直流磁性和有效磁导率

材 料	B_s (T)	B_{s0} (T)	B_r (T)	H_c (A/m)	$\mu_e (10^4)$ (0.08A/m, 1kHz)
合金1	0.98	1.04	0.58	0.72	11.4
合金2	0.98	1.08	0.58	0.98	11.1
合金3	0.90	1.00	0.50	1.20	10.1
合金4	1.00	1.20	0.60	1.04	9.8
合金5	0.94	1.07	0.53	0.84	11.0
合金6 ^[1]	-	-	-	0.58	10.0*
合金7 ^[2]	1.10	1.16	0.60	0.48	13.5

* $H_m=0.4\text{A/m}$, $f=1\text{kHz}$

表中的 B_s 和 B_{s0} 分别为对应 $H_m=8$ 和80A/m的磁通密度。

表2 新合金5和比较合金6的有效磁导率与频率的关系 (作为例子)

材 料	f (kHz)							
	1	5	10	50	100	400	1000	4000
	$\mu_e (10^4)$							
合金5	11.0	9.8	8.5	4.8	2.9	1.00	0.60	0.14
合金6 ^[1]	10.0	6.0	5.4	3.5	2.4	-	0.94	0.085

合金6的有效磁导率是在 $H_m=0.4A/m$ 条件下测量的。

表3 新合金和比较材料的高频铁损

材 料	铁损 (kW/m ³)			
	$P_2/100k$	$P_2/200k$	$P_2/500k$	$P_{0.5}/1000k$
合金1	277	921	4778	1078
合金2	275	926	4743	1087
合金3	255	794	4475	995
合金4	316	1101	5470	1195
合金5	171	579	2935	641
合金6 ^[1]	252	842	-	-
合金7 ^[2]	226	921	-	-
优良的Mn-Zn 铁氧体 $H_{7.4}$ ^[3]	410	1280	6500	-

可以看出,新合金的铁损都明显地比改进的优良的 Mn-Zn 铁氧体 $H_{7.4}$ 的低。合金3的 $P_2/100k$ 可与合金6和7相比,但是, $P_2/200k$ 却明显比二者的低。特别值得注意的是,合金5的铁损比合金6和7低得多。

在设计开关电源高频变压器中,理论上表明铁芯尺寸随乘积 Bmf 增大而减小,但是所采用的铁芯在较高的 Bmf 值下必须有较低铁损。我们的测量结果表明,在固定的 Bmf 值下,随 f 增大, P 和 μ_e 减小。例如,在 $Bmf=15 \times 10^3$ (T·Hz)条件下,在 $f=20 \sim 1000$ kHz 范围内,对合金3关系式 $P(f)=433 f^{-0.252}$ (P 单位为 kW/m³, f 单位为 Hz)和 $\mu_e(f)=6.59 \times 10^7 f^{-0.715}$ 近似成立;对合金4近似有 $P(f)=427 f^{-0.245}$ 和 $\mu_e=9.77 \times 10^7 f^{-0.714}$;对合金5近似有 $P(f)=1258 f^{-0.212}$, $\mu_e=7.55 \times 10^7 f^{-0.651}$ 。新合金不仅具有低的铁损而且有高的相应幅值磁导率。例如, $B_m=0.2T$ 和 $f=100$ 和 200 kHz 时,合金5的 μ_e 分别为43000和27000,而 $H_{7.4}$ 的 μ_e 为4140和4051。

三. 参考文献

- [1] Yoshizawa Y., Oguma S. and Yamauchi K., J. Appl. Phys., 68(1988)8044
- [2] 张延忠, 年素珍, 金属学报, 28(1992)B272.
- [3] Shibasaki k., Electronic Engineering, 31(1989)116 (日文).

几种新型铁基纳米晶软磁合金的Mössbauer研究

许桂琴 金慧娟 张延忠 杨燮龙
上海钢铁研究所 上海200940 华东师范大学 上海200062

较早期发展的 $\text{Fe-Cu-Nb-Si-B}^{[1-3]}$ 纳米晶软磁合金, 由于它比坡莫合金和钴基非晶价廉, 且具有优良的综合磁性能, 已被人们重视, 并得到应用。但该合金中还含有昂贵的Nb, 且制带较困难。因此如何用较廉价的元素代替部分或全部Nb, 制成仍具有较优良的综合磁性能, 且容易制造的合金, 是我们研究的目。张延忠^[2-4]在成分配比和工艺上已作了很多研究。本文用Mössbauer方法, 比较了几种新型纳米晶软磁合金, 经适当温度退火后的相结构差异。实验结果表明几种新型纳米晶软磁合金经适当温度退火后, 均能得到二个主要的相, 即具有 DO_3 型超点阵结构的 α -(Fe, Si)晶化相和富B, Cu和M (M分别为Nb, Mo, Cr, V)的非晶界面相。晶化相的磁矩取向, Si含量的多少以及界面相的变化对磁性能均有一定的影响。

一、实验方法

薄片样品用单辊急冷法制得, 宽1.0cm厚25-27 μm 。1 $^\circ$ 样品为 $\text{Fe}_{78.1}\text{Cu}_{1.2}\text{Nb}_{8.2}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{1.0}$; 2 $^\circ$ 为 $\text{Fe}_{78.5}\text{Cu}_{1.2}\text{Mo}_{8.2}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{1.0}$; 3 $^\circ$ 为 $\text{Fe}_{78}\text{Cu}_{1.2}(\text{Nb, Mo})_{8.2}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{1.0}$; 4 $^\circ$ 为 $\text{Fe}_{78.5}(\text{Cu, Cr, V})_{8.2}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{1.0}$ 。样品经580-540 $^\circ\text{C}$ 处理后用美国 Austin C型穆斯堡尔谱仪, 采用Pd基 ^{57}Co 放射源测定了室温透射穆斯堡尔谱, 谱线均以 α -Fe作速度定标。

二、实验结果与讨论

四种纳米晶软磁合金的磁性能比较如下: 对应于 $B_m=0.08\text{A/m}$ 和 $f=100\text{Hz}$ 下的有效磁导率 μ 。1 $^\circ > 4^\circ > 3^\circ > 2^\circ$, $P_{50/20K}$ 损耗 2 $^\circ > 3^\circ > 1^\circ > 4^\circ$ 。

测得的Mössbauer谱线如图1, 经解谱分析得到的各样品的晶化相各Fe位的相对含量, 界面相和顺磁相相对含量, 参数比 D/A_4 以及晶化相Fe原子磁矩沿样品平面法线取向的几率 P_z 列于表1和表2

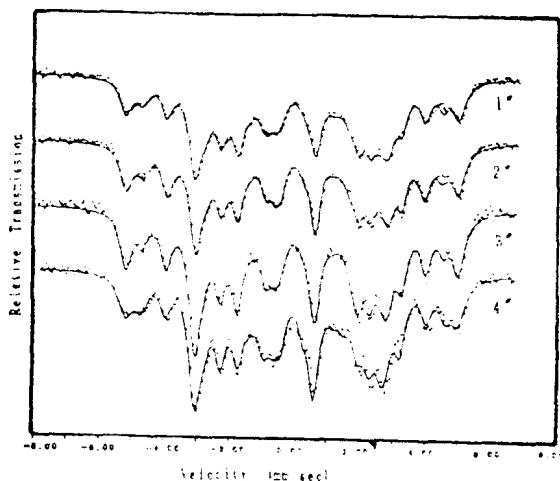


图1 四种合金的Mössbauer谱

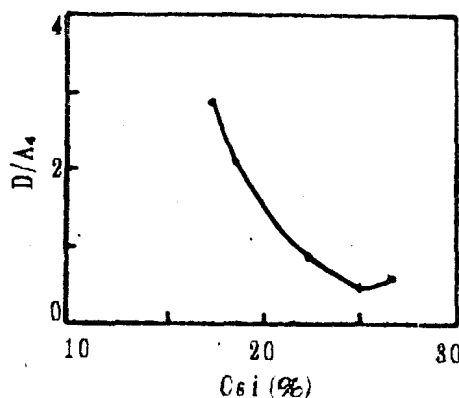


图2 D/A_4 与Si含量关系曲线

表1 四种合金 α - (Fe-Si) 晶化相中各Fe位的相对含量及D/A₄的计算结果

样品 编号	各Fe位相对含量				D/A ₄
	D+A ₇ +A ₈	A ₆	A ₅	A ₄	
1°	0.307	0.168	0.264	0.270	1.137
2°	0.292	0.162	0.273	0.273	1.069
3°	0.312	0.145	0.253	0.290	1.337
4°	0.272	0.205	0.213	0.310	0.877

表2 四种合金晶化相, 非晶相和顺磁相的相对含量及P_z的计算结果

样品 编号	各相的相对含量			P _z (%)
	晶化相	非晶相	顺磁相	
1°	0.700	0.281	0.039	13
2°	0.743	0.258	-	30
3°	0.739	0.234	0.027	18
4°	0.872	0.271	0.057	18

根据 A. Pundt et al.^[1]和M. B. Stearns^[6]表3中DO₃型bcc Fe-Si的数据可画成曲线如图2。由表1和图2可估算出该四种合金 Fe-Si晶化相中的Si含量在21-22%, 与该含量下的超精细场数据吻合。其中4°合金晶化相中Si含量最高, 室温下能得到低的各相异性, 故4°合金的铁损优于其他几种合金。4°纳米晶软磁合金价格最低, 且易制造, 是很有应用价值的材料。

再看P_z的变化, 2°合金P_z最大, 达30%, 结果该合金的有效磁导率最低。再比较四种合金的界面相, 1°、3°、4°合金的界面相均为非晶相和少量顺磁相, 而唯有2°含Mo的合金其界面相只有非晶相无顺磁相, 结果2°合金的损耗最大。非晶相含量在25-27%。而顺磁相究竟是Fe-M (M分别为Nb, Cr, V)化合物, 还是由小颗粒引起的超顺磁性, 还有待于作进一步研究。从现象来看顺磁相的出现对达到优良的软磁性能有利。

四. 参考文献

- [1]. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys. 68 (1988) 6044.
- [2]. 张延忠, 年素珍, 金属学报 28 (1992) B264.
- [3]. 张延忠, 金属学报 (待发表).
- [4]. 张延忠, 第八届全国磁学及磁性材料会议.
- [5]. A. Pundt, G. Hampel and J. Hesse, Z. Phys. B-Condensed Matter 87 (1992) 65
- [6]. M. B. Stearns.: Phys. Rev. 129 (1963) 1136

新型铁基非晶合金 Fe-Cu-M-Si-B (M=Nb, Mo, W, Zr, V) 的 Mossbauer 效应研究

金慧娟 许桂琴 张延忠 杨燮龙
上海钢铁研究所 200940 华东师范大学 200062

前言

近年来, 微晶合金 $\text{Fe}_{78.8}\text{Cu}_1\text{Nb}_{1.2}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{10}^{[1]}$ 和 $\text{Fe}_{78.1}\text{Cu}_{1.2}\text{Nb}_{1.2}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{10}^{[2]}$ 由于其优异的综合软磁性能, 引起了人们极大的兴趣和关注。本文则用较便宜的 Mo, W, Zr 和 V 部分或全部代替 Nb 元素后, 开发的新合金就其非晶态进行了 Mossbauer 效应的研究。并与非晶 Fe-Si-B 和 Fe-Cu-Nb-Si-B 作了比较。

一. 实验

采用单辊液态快淬法制成了厚度为 $27-28\mu\text{m}$ 左右的非晶薄带, Fe-Cu-M-Si-B (M=Nb, Mo, W, Zr 和 V) 和 Fe-Si-B。由 X - 射线衍射实验确证为非晶态。测定 Mossbauer 谱的样品来自这些非晶薄带。每个样品成分如下: $\text{Fe}_{77.8}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{10}$ (合金1), $\text{Fe}_{78.1}\text{Cu}_{1.2}\text{Nb}_{1.2}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{10}$ (合金2), $\text{Fe}_{78.8}\text{Cu}_1\text{Mo}_{1.2}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{10}$ (合金3), $\text{Fe}_{78.8}\text{Cu}_1\text{W}_{1.2}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{10}$ (合金4), $\text{Fe}_{78.1}\text{Cu}_{1.2}\text{Zr}_{1.2}\text{Co}_{1.2}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{10}$ (合金5) 和 $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_1\text{V}_{1.2}\text{Nb}_{1.2}\text{Si}_{12.8}\text{B}_{10}$ (合金6)。在 Austin - C 型的恒加速 Mossbauer 谱仪上测定了上述样品在室温下的透射谱, 然后, 沿样品平面加一横向 700 Oe 的磁场, 使样品磁化达到饱和, 在室温下, 再测定每个样品透射 M 谱。实验时采用 Pd 基 Co^{57} 源, 强度为 25 毫居, $\alpha\text{-Fe}$ 谱作为速度定标。

二. 结果和讨论

图一给出了六个非晶样品在室温下实测的 M 谱线, 图二则给出了加 7000e 磁场时实测的 M 谱线。由图一可见, 这些样品的 M 谱线均为展宽的不对称的六线谱, 是典型的非晶合金的 M 谱线。由图二可见, 这些样品在 7000e 磁场下的 M 线, 其第二和第五吸收峰都明显增长, 合金 1 尤为显著。采用非线性最小二乘法, 按高斯线型对这些谱线进行拟合, 所得展宽的 1 峰 (8 峰)、2 峰 (6 峰) 和 3 峰 (4 峰) 的面积比 $S_{1,6}:S_{2,6}:S_{3,6}$ 及 $S_{1,6}^H:S_{2,6}^H:S_{3,6}^H$ 均列于表一中, 各峰面积是相应于 $S_{1,6}=3$ 的比值。

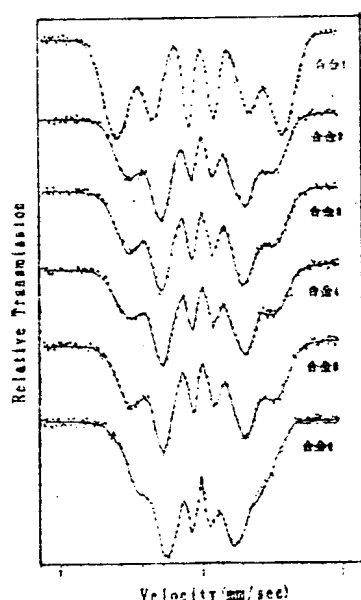
表一 六种非晶合金试样的穆斯堡尔谱数据和 Pz 值

M 数据 样品	$S_{1,6}:S_{2,6}:S_{3,6}$ (不加磁场)	$S_{1,6}^H:S_{2,6}^H:S_{3,6}^H$ (加 700 Oe 磁场)	Pz 值 (%)	低场分量 (%)	内磁场 (KOe)
合金1	3:1.859:1.161	3:3.953:1.144	38	-	254
合金2	3:3.811:1.352	3:5.177:1.553	18	14.2	229
合金3	3:4.121:1.495	3:5.388:1.543	14	17.0	225
合金4	3:4.810:1.547	3:5.606:1.688	11	18.6	225
合金5	3:4.081:1.466	3:5.875:1.835	19	19.3	223
合金6	3:4.101:1.639	3:6.822:1.942	28	≈ 28.7	191

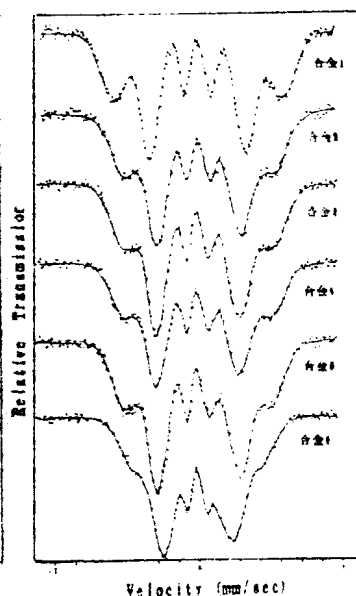
从表中数据看到, 在 7000e 磁场下测量的六个样品均已被磁化并达到饱和, 样品中 Fe 原子磁矩取向都已平行于样品平面。合金 1 样品中 $S_{2,6}=1.859$; $S_{2,6}^H=3.953$ 说明无低

场分量出现。而合金 2 样品中虽然 $S_{2,0}=3.811$ 但 $S_{2,0}^2=5.177$ 已大于 4, 在合金 3 ~ 5 样品中它们的 $S_{2,0}$ 及 $S_{2,0}^2$ 均大于 4, 这说明在合金 2 ~ 5 样品中均有不同程度的低内磁场存在, 也就是说样品中有部分铁原子处于较低的内磁场环境中, 当这些低内磁场对应的第 1 和第 6 吸收峰与高内磁场对应的第 2 和第 5 吸收峰相重叠时, 实测穆斯堡尔谱的 $S_{2,0}$ 就可能大于 4。在 Fe-Si-B 合金中加入了 Cu, Nb (或 Mo, W, Zr, V) 等元素后其内磁场值明显减小, V 元素降低内磁场作用尤为突出。表一中所列出的内磁场和低场分量的值均表明了这一点。

按孟庆钢等^[3]方法, 我们计算了每个样品中铁原子磁矩取向。在合金 6 样品中由于低内磁场的第 2 和第 5 峰也影响了第 3 和第 4 峰, 至使内峰面积也偏大 $S_{2,4}^2=1.942$, 因而我们采用 Caer G Le et al^[4]方法计算了其磁超精细场的分布 $P(H)$ 来进一步确定 P_z 值, 并估算了其低场分量。表一中给出的 P_z 值是与样品平面法线平行的取向的几率。由表一可见, 每个样品中的铁原子磁矩取向都有不同程度的差异, 合金 1 样品中 P_z 值为最大。即在 Fe-Si-B 合金中添加了 M (M= Nb, Mo, W, Zr 和 V) 元素后均不同程度地改变了样品中铁原子磁矩取向。不同的元素在合金中的作用均不相同, 故使其磁性能也有差异。



图一: 六种非晶合金 在室温下测定的 Mössbauer 谱



图二: 六种非晶合金在 7000e 磁场下测定的室温的 Mössbauer 谱

三. 参考文献

- [1] Yoshizawa Y., Oguma S. and Yamauchi K., J. Appl. Phys., 68 (1988) 6044
- [2] 张延忠, 年素珍, 金属学报, 28 (1992) B272.
- [3] 孟庆钢 等, 应用科学学报 8 (1990) 61-65
- [4] Caer G Le and Dubois J M, J. Phys. E: Sci Instrum., 12 (1979) 1083

纳米铁磁体的低温磁化强度和自旋波激发

郭慧群 K. Zaveta 沈保根 杨红缨 H. Kronmüller
中科院物理所国家磁学重点实验室 100080

一. 引言

近年来对于通过非晶材料晶化制备的纳米晶材料, 特别是对于典型的 $\text{Fe}_{78.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{18.5}\text{B}_0$ 优异软磁纳米晶材料有不少报导^[1]. 我们曾研究过 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{30}\text{Zr}_{10}$ 系列铁磁TEM纳米晶的磁性, 磁化过程与微结构关系^[2]. 研究结果表明, $\text{Fe}_{78.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{18.5}\text{B}_0$ 和 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{30}\text{Zr}_{10}$ 纳米晶材料的显微相都为嵌在非晶基体中的超微晶粒组成. 对于这样一个非均匀合金体系, 其低温磁化强度和自旋波激发显然是不同于非晶也不同于晶体材料. 本文给出了这两个系列材料非晶及纳米晶态的自旋波参数B, C和D.

二. 实验方法

用快淬法制备非晶 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{30}\text{Zr}_{10}$ 非晶薄带, 在高于晶化温度 800K - 1300K 范围真空中处理10分钟后得到一系列晶粒大小为15 - 300nm 的纳米晶材料. 非晶薄带 $\text{Fe}_{78.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{18.5}\text{B}_0$ 是在捷克物理研究所制备, 然后在825K热处理30 - 300分钟得到不同尺寸的纳米晶材料. 对 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{30}\text{Zr}_{10}$ 样品微结构的研究是在德国TEM Siemens Elmiskop 102完成的. 在北京物理所用提拉法测量了1.5K到300K的低温磁化强度.

三. 结果和讨论

对FeCoZr系列纳米晶TEM 研究结果表明其显微结构为均匀分布在非晶基体中的超细晶粒组成. 平均晶粒大小随着处理温度升高由15nm增大至300nm. X射线衍射和饱和磁化强度的温度关系表明超微晶粒包括两个铁磁相: $\alpha\text{Fe}(\text{Co})$ 和 Laves 相 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{Zr}$. 非晶带在823K处理1小时后得到纳米微晶 $\text{Fe}_{78.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{18.5}\text{B}_0$ 结构为 αFe 尺寸为10nm^[1].

中子衍射和磁化强度测量证实铁磁材料和晶态材料一样在长波段满足一般的铁磁色散关系.

$$\hbar\omega(q) = \Delta_0 + Dq^2 + Eq^4 + \dots \quad (1)$$

其中D为自旋波劲度系数.

在低温温范围, 非晶铁磁体的磁化强度与晶态铁磁体一样遵从Bloch定律

$$M(T)/M(0) = [M(0) - M(T)]/M(0) = BT^{3/2} + CT^{5/2} + \dots \quad (2)$$

其中系数B, C和自旋波劲度系数D的关系可表达为

$$B = \xi(3/2)[g\mu_B/M(0)](K_B/4\pi D)^{3/2} \quad (3)$$

$$C = \xi(5/2)[g\mu_B/M(0)](K_B/4\pi D)^{5/2} (3\pi/4) \langle r^2 \rangle \quad (4)$$

$\xi(3/2) = 2.612$, $\xi(5/2) = 1.341$ 为Riemann函数, $\langle r^2 \rangle$ 为交换作用范围半径平方的平均值.