

Fe_{15.38}Co_{61.52}Cu_{0.6}Nb_{2.5}Si₁₁B₉ 纳米晶 软磁合金的交流磁性*

丁燕红¹⁾ 李明吉¹⁾ 杨保和^{1)†} 马叙²⁾

1) (天津理工大学电子信息工程学院, 天津市薄膜电子与通信器件重点实验室, 天津 300384)

2) (天津理工大学材料科学与工程学院, 天津 300384)

(2010年11月7日收到; 2010年12月29日收到修改稿)

研究了退火温度对 Fe_{15.38}Co_{61.52}Cu_{0.6}Nb_{2.5}Si₁₁B₉ 纳米晶软磁合金交流磁性的影响, 并且分析了获得较好软磁性能的可能原因. 合金的电阻率随着退火温度的增加逐渐降低. $\mu'f_0$ 值与饱和磁化强度 M_s 之间没有明显的正比关系, 合金的旋磁比 γ 随退火温度的升高应呈不规则的变化趋势. 当退火温度 $T_a = 873$ K 时, Fe_{15.38}Co_{61.52}Cu_{0.6}Nb_{2.5}Si₁₁B₉ 纳米晶软磁合金具有最大的高频品质因数和弛豫频率, $Q_{(1\text{ MHz})} = 23.1$, $f_0 = 25.02$ MHz.

关键词: 纳米晶合金, 软磁材料, 品质因数, 热处理

PACS: 75.50.Bb, 75.50.Tt, 75.75.-c

1. 引言

随着计算机、信息及电子技术的快速发展, 一些工作在高频条件下的电子器件迫切需要能够在高频条件下具有良好软磁性能的合金; 此外, 节能问题是当今世界人们所关注的重要问题之一, 因此研究开发具有 1 MHz 以上高弛豫频率, 而且高频条件下低损耗的软磁合金尤为必要.

Fe-Nb-Cu-Si-B 纳米晶软磁合金晶粒通过晶间的铁磁非晶作用具有很强的耦合作用, 在低频下表现出优异的软磁性能^[1-4]. 随着频率的增长, Finemet 软磁合金的初始磁导率快速下降, 而且伴随着铁损急剧上升^[5,6]. 最近, 人们研究发现 Co 基非晶合金经适当温度退火, 可以表现出非常好的软磁性能^[7]; 通过用 Co 部分替代 Finemet 软磁合金的 Fe, 不仅可以提高合金的高温性能还可以提高合金的高频性能^[8,9], 在频率为 $f = 1$ MHz 的条件下, 其最大品质因数可以达到 $Q = 19.2$ ^[10]. 由于合金的初始磁导率、弛豫频率以及品质因数均与合金的微观结构有关, 改变退火温度, 以上参数会随之改变.

在本文中, 我们基于对加 Co 后 Fe-Nb-Cu-Si-B 纳米晶软磁合金的复数磁导率频谱的研究, 分析了高频下获得高品质因数的可能原因, 以及退火温度对高频软磁性能的影响.

2. 实验

采用单辊熔体旋转快淬法制备出成分为 Fe_{15.38}Co_{61.52}Cu_{0.6}Nb_{2.5}Si₁₁B₉ 的合金条带, 宽 5 mm, 厚 35 μm . 将其缠绕成内径约为 11 mm 外径约为 18 mm 的圆环状样品. 在真空且无磁场的管式炉中退火 30 min 后作为磁谱测量的试样, 退火温度范围选在非晶晶化起始温度到晶化完成这一区间内, 为 573—873 K. 用 X 射线衍射仪分析等温晶化过程中的相变, 并根据展宽的 (200) α -Fe 衍射峰的峰位和半高宽测定晶化相的平均晶粒尺寸. 非晶合金的晶化温度通过 DSC 试验测定, 从室温以 20 K/min 的加热速度加热到 1000 K. 用振动磁强计 (VSM) 测量合金的饱和磁化强度. 加在样品上的交流磁场是通过绕在环状样品上的漆包线给定的. 复数磁导率的表达式为 $\mu = \mu'(f) - i\mu''(f)$, 用 HP 4294A 阻抗分析仪

* 国家自然科学基金 (批准号: 50972105), 天津市自然基金重点 (批准号: 08JCZDJC22700) 和天津市教委资助项目 (批准号: 20090910) 资助的课题.

† 通讯联系人 E-mail: lucydyh@163.com

测量出磁谱,该阻抗分析仪的测量频率范围为 40 Hz—110 MHz. 测量过程中加在样品上的交流电流保持恒定在 0.05 A/m,目的是在环状样品上产生恒定的交流磁场. 通过测量电感和电阻并通过如下公式计算得出复数磁导率的实部和虚部:

$$\mu'(f) = \frac{L(f)}{L_0(f)}, \quad (1)$$

$$\mu''(f) = \frac{R(f) - R_0(f)}{2\pi f L_0(f)}, \quad (2)$$

L 和 R 分别为样品的电感和电阻, L_0 和 R_0 螺线管的电感和电阻, f 为交流磁场的频率.

3. 实验结果与讨论

图 1 为 $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 非晶合金的 DSC 曲线. 在 20 K/min 的加热速度下, $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 非晶合金的 DSC 曲线上分别出现了两个晶化放热峰,可初步判断第一个晶化峰对应软磁固溶体的析出,即 $\alpha\text{-Fe}$ 相的析出;第二个晶化峰为剩余非晶相的晶化,主要和形成 Co-B, Fe-B, 及 Nb-Co 化合物的析出有关. 两个晶化峰的起始晶化温度分别为 $T_{x1} = 768\text{ K}$, $T_{x2} = 915\text{ K}$.

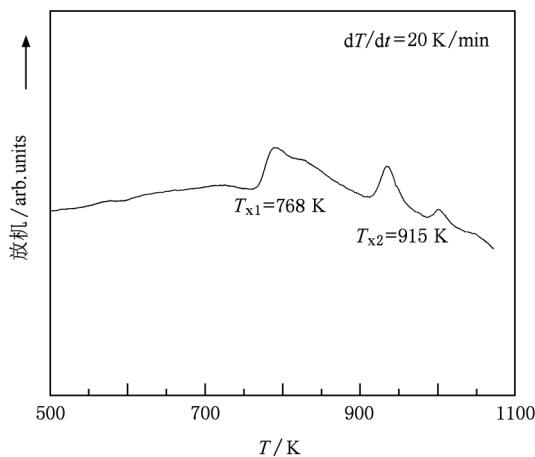


图 1 $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 非晶合金的 DSC 曲线

图 2 为 $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 合金在淬态及不同温度下退火 X 射线衍射图谱. X 射线衍射分析表明淬态下合金谱线为漫散的衍射峰,证明淬态下合金为非晶状态; $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 非晶合金经 573 K 退火后, XRD 谱线上出现晶化相的衍射峰,晶化相可标定为体心立方 $\alpha\text{-Fe}(\text{Co})$ 相,利用 Scherrer 公式计算,计算合金的平均晶粒尺寸;随着退火温度的升高,衍射峰强度逐渐增强,合金

的平均晶粒尺寸没有明显增大,但晶化分数逐渐增加;当退火温度 $T_a \leq 673\text{ K}$ 时,平均晶粒尺寸低于 25 nm, 经 773 K 退火后,合金的平均晶粒尺寸明显增大.

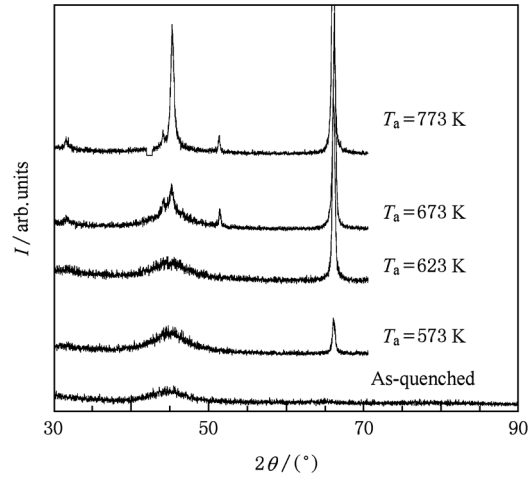


图 2 $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 合金在淬态及不同温度下退火 X 射线衍射图谱

图 3 为 $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 合金环状样品经不同温度退火后,在交变磁场强度为 $H_{AC} = 0.05\text{ A/m}$ 的条件下所测的磁谱. 磁谱显示出典型的弛豫色散关系. 从图 3 (a) 中可以看到,当 $f > 1\text{ MHz}$ 时,经 573 K, 623 K, 673 K 及 773 K 退火后的样品随着频率的升高, μ' 逐渐下降, $\mu' - f$ 曲线上出现弛豫. 经 873 K 退火后的样品, μ' 在 1 kHz—10 MHz 范围内保持恒定. 从图 3 (b) 中可以看到, $\mu'' - f$ 曲线上出现了明显的畴壁共振弛豫峰. 经 873 K 退火的合金的弛豫频率可达 $f_0 = 25.02\text{ MHz}$, 经 673 K 退火的合金的弛豫频率可达 $f_0 \approx 3.23\text{ MHz}$, 而 Finemet 合金的弛豫频率大约为 40 kHz. 根据畴壁钉扎理论,当外加磁场幅度低于钉扎场时,畴壁被钉扎在缺陷处,只能随外磁场在其平衡位置附近振动. 低频条件下,这种振动过程是可逆的,因而时复数磁导率的实部通常不随频率变化. 当频率继续升高到一定程度,畴壁的振动频率低于外加磁场的频率,因而在磁谱上出现了弛豫现象. 畴壁的振动好比琴弦的振动,当钉扎点之间的距离比较短的时候,畴壁振动的振幅就小,而共振对应的弛豫频率则相对较大. 因而当 Co 部分替代 Fe 时,缺陷密度上升,缺陷之间的平均距离缩短,畴壁振动的幅度减小,使合金的共振频率显著提高,拓宽了材料使用的频率范围.

样品经 673 K 退火后具有最大的磁导率, 1 MHz 条件下 $\mu'_{(0.05 \text{ A/m}, 1 \text{ MHz})} = 420$, 品质因数 $Q_{(0.05 \text{ A/m}, 1 \text{ MHz})} = 3.5$; 最近 Yoshizawa 等人^[10] 在 $\text{Fe}_{78.8}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.6}\text{Si}_9\text{B}_9$ 合金的基础上加入 Co 而制得 $\text{Fe}_{8.8}\text{Co}_{70}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.6}\text{Si}_9\text{B}_9$ 纳米晶合金, 其相对磁导率为 $\mu_{(0.05 \text{ A/m}, 100 \text{ kHz})} = 205$, 品质因数为 $Q_{(1 \text{ MHz})} = 13.4$. 在高频条件下 (1 MHz), 虽然 $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 纳米晶合金的品质因数比 $\text{Fe}_{8.8}\text{Co}_{70}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.6}\text{Si}_9\text{B}_9$ 纳米晶合金的品质因数低, 但在 1

MHz 条件下 $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 纳米晶合金具有比 $\text{Fe}_{8.8}\text{Co}_{70}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.6}\text{Si}_9\text{B}_9$ 纳米晶合金高 1 倍的磁导率, 而且具有复数磁导率的实部在 1 MHz 范围内几乎不随频率变化的特性. 在高频条件下使用的软磁材料不仅要求具有较高的初始磁导率, 而且要求在较宽的频率范围内初始磁导率具有较高的稳定性, 因而 Co 部分替代 Fe 较有效的提高了 $\text{Fe}_{76.9}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 纳米晶软磁合金的高频使用性能.

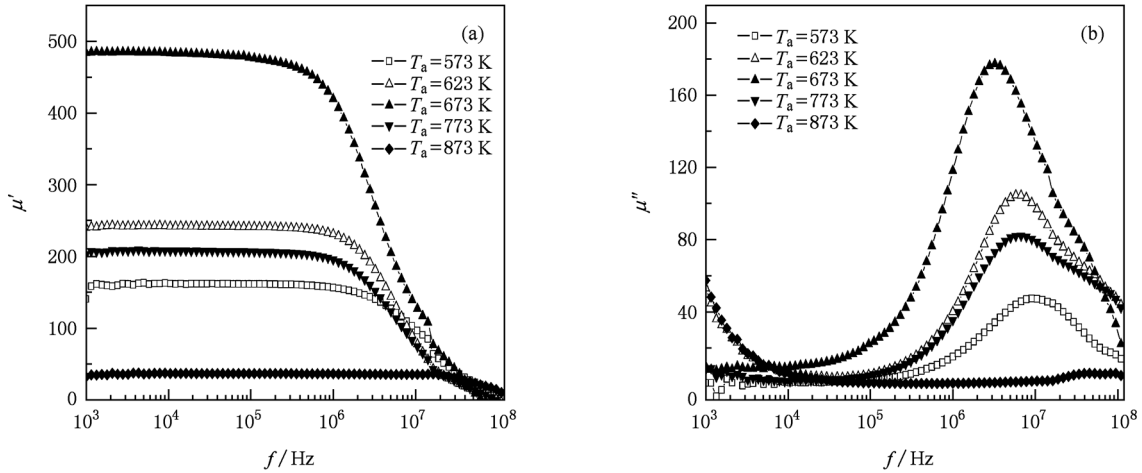


图 3 不同温度退火后 $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 合金的磁谱 ($H_{AC} = 0.05 \text{ A/m}$) (a) 实部; (b) 虚部

为了进一步研究退火温度对合金交流磁性的影响, 图 4 直观的表示出了退火温度与 $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 软磁合金初始磁导率实部 μ' ($f = 1 \text{ kHz}$)、弛豫频率 f_0 、品质因数 Q ($f = 1 \text{ MHz}$)、电阻率 ρ 、饱和磁化强度 M_s 、平均晶粒尺寸 D 、磁晶各向异性场 H_a 及 $\mu' \times f_0$ 的关系.

平均晶粒尺寸 $D \leq 25 \text{ nm}$ 的纳米晶软磁合金处于交变磁场的条件下 ($H_{AC} = 0.05 \text{ A/m}$), 其初始磁导率 μ_i 与弛豫频率 f_0 具有如下关系:

$$\mu_i = \frac{M_s}{6\pi H_a}, \quad (3)$$

$$f_0 = \frac{10^{-4}}{4} \gamma H_a, \quad (4)$$

M_s 为饱和磁化强度 (A/m), γ 为旋磁比 (m/A·s), H_a 为磁晶各向异性场 (A/m).

由(3)式和(4)式两边各相乘, 可得

$$\mu_i f_0 = \frac{10^{-4} \gamma M_s}{24\pi}. \quad (5)$$

根据以上经验公式, 我们不难发现软磁合金的初始磁导率与其磁晶各向异性场成反比, 而合金的弛豫

频率却正比于合金的磁晶各向异性场. 根据(3)式, 我们计算出经不同温度退火后合金的磁晶各向异性场的大小.

从图 4 可以看出, 对于同一成分的软磁合金, 经不同温度退火后其初始磁导率与其弛豫频率及品质因数成反比. 经 873 K 退火的合金具有最大的弛豫频率和品质因数, 1 MHz 的条件下, 品质因数为 $Q = 19.2$, 大于同频率下 $\text{Fe}_{7.8}\text{Co}_{70}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.6}\text{Si}_{10}\text{B}_9$ 纳米晶合金的品质因数 $Q = 19.2$ ^[11]. 合金的初始磁导率是由于合金在交变磁场下畴壁在其平衡位置做可逆振动的结果, 其大小与畴壁厚度及振动的振幅有关. 畴壁厚度越小, 振幅越大, 合金的初始磁导率越大. 当退火温度 $T_a \leq 673 \text{ K}$ 时, 由于合金畴壁厚度较低^[11-14], 初始磁导率随退火温度的升高逐渐增大; $T_a > 673 \text{ K}$ 时, 由于合金的平均晶粒尺寸增大导致磁晶各向异性场的增加, 合金初始磁导率开始下降.

随着退火温度的升高, 晶化分数的增大, 合金的电阻率呈逐渐下降趋势. 合金的电阻率与合金的涡流损耗紧密相关, 材料的电阻率越大, 同频率

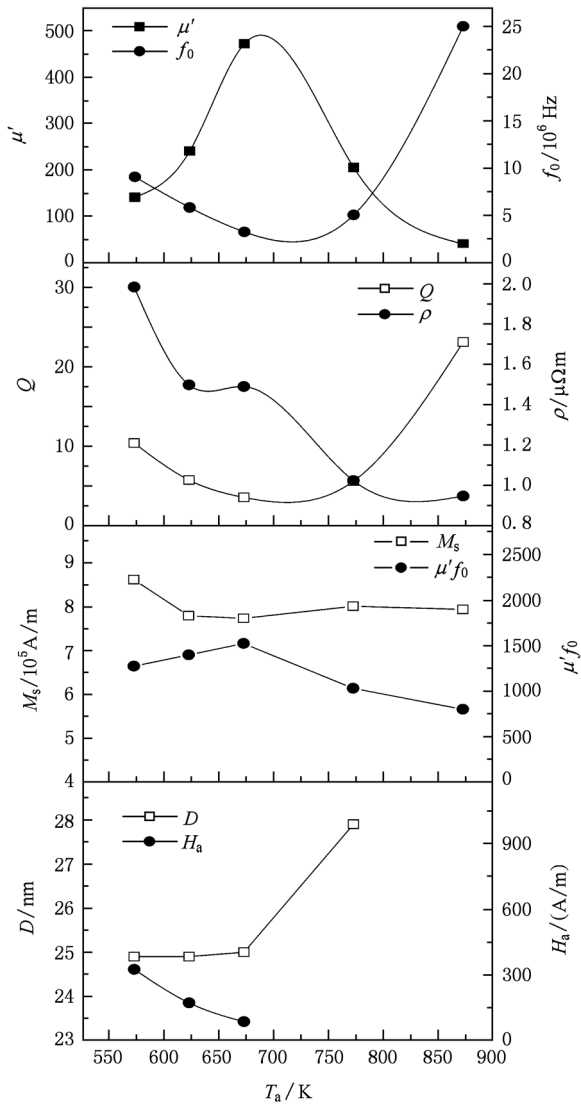


图4 退火温度 T_a 与 $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 软磁合金初始磁导率实部 μ' ($f = 1$ kHz)、弛豫频率 f_0 、品质因数 Q ($f = 1$ MHz)、电阻率 ρ 、饱和磁化强度 M_s 、平均晶粒尺寸 D 、磁晶各向异性场 H_a 及 $\mu' \times f_0$ 的关系

条件下材料的涡流损耗越小. 从图4中可以看到, 合金的电阻率与品质因数不呈明显的正比关系. 这主要是由于在交变磁场的条件下合金品质因数是总损耗的反应, 这包括合金的磁滞损耗、涡流损耗及剩余损耗. 随着退火温度的升高, 合金的软磁性能下降, 磁滞损耗增大; 而涡流损耗和剩余损耗也随着退火温度的变化同时发生变化, 三种损耗综合作用的结果必然使品质因数与其电阻率不呈明显的

正比关系.

软磁合金的饱和磁化强度是一种结构不敏感量, 材料的成分决定了饱和磁化强度大小. 对比 $M_s - T_a$ 曲线与 $\mu' f_0 - T_a$ 曲线, 合金的饱和磁化强度及 $\mu' f_0$ 基本上不随 T_a 的变化而变化. 由(5)式, 如果经不同温度退火后合金的旋磁比 γ 为常数, 则 M_s 与 $\mu' f_0$ 呈正比关系, 而事实上在图4中并没有体现出类似的关系, 说明磁性材料的旋磁比 γ 随着合金微观结构的变化呈不规则变化趋势.

软磁合金的弛豫频率 f_0 和品质因数 Q 是评价其高频性能的两个重要参数. 较高的弛豫频率和较大的品质因数说明材料具有较好的高频性能. 在交变磁场条件下, 人们希望能将材料低频下的较高的初始磁导率保持到更高频率. 从图4可以看出, 对于同一成分的软磁合金, 其初始磁导率与其弛豫频率和品质因数均成反比关系. 对于经 673 K 退火的合金, 低频下 ($f = 1$ kHz) 具有最高的磁导率, 但其弛豫频率和品质因数都是最低的; 而对于经 873 K 退火的合金却具有最大弛豫频率和品质因数, 但其磁导率最低. 由此可知, 在实际应用中通过不同的热处理条件可以扩展软磁合金的弛豫频率并获得相对较高的品质因数, 但可能无法同时使材料具有较高的磁导率. 退火温度 $T_a \leq 673$ K 时, 平均晶粒尺寸低于 25 nm, 磁晶各向异性场随退火温度的升高逐渐降低, 合金的弛豫频率和品质因数与磁晶各向异性场均呈正比关系, 由此说明提高合金的磁晶各向异性场有助于提高合金的高频磁性.

4. 结 论

退火温度对 $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ 纳米晶合金的交流磁性有显著影响: 经 673 K 退火后合金具有最大的磁导率, $\mu'_{(0.05 \text{ A/m}, 1 \text{ MHz})} = 420$, 经 873 K 退火的合金具有最大的弛豫频率和品质因数, $f_0 = 25.02$ MHz, $Q_{(1 \text{ MHz})} = 23.1$; 对于同一成分的纳米晶软磁合金其初始磁导率与弛豫频率、品质因数成反比. 在实际应用中通过改变的热处理温度的方法可以扩展软磁合金的弛豫频率并获得相对较高的品质因数, 但可能无法得到初始磁导率及品质因数都佳的效果.

- [1] Yoshizawa Y, Fujii S, Ping D H, Ohnuma M, Hono K 2003 *Scripta Mater.* **48** 863
- [2] Yoshizawa Y 2001 *Sci. Mater.* **44** 1321
- [3] Suzuki K, Herzer G, Cadogan J M 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** 949
- [4] Wang Z, Heky, Yin J, Zhao Y H 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2054 (in Chinese) [王治、何开元、尹君、赵玉华 1997 物理学报 **46** 2054]
- [5] Ding Y, Qiu T Liu X, Long Y, Chang Y, Ye R 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **305** 332
- [6] Lu W, Fan J, Wang Y, Yan B 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 2935
- [7] Hoque S M, Khan F A, Hakim M A 2007 *Mater. Lett.* **61** 1227
- [8] Kolano-Burian A, Kolano R, Kulik T, Ferenc J 2008 *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18** 545
- [9] Kolano-Burian A, Varga L K, Kolano R, Kulik T, Szynowski J 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **316** e820
- [10] Yoshizawa Y, Fujii S, Ping D H, Ohnuma M, Hono K 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **375-377** 207
- [11] Shindo D, Park Y G, Yoshizawa Y 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **238** 101
- [12] Flohrer S, Schäfer R, McCord J, Roth S, Schultz L, Herzer G 2006 *Acta Mater.* **54** 3253
- [13] Fraga G L F, Barco R, Pureur P 2010 *J. Supercond. Novel Magn.* **23** 99
- [14] Yang J H, Wang H D, Du J H, Zhang S J, Fang M H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1195 (in Chinese) [杨金虎、王杭栋、杜建华、张曠君、方明虎 2009 物理学报 **58** 1195]

AC magnetic properties of $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ nanocrystalline soft magnetic alloy*

Ding Yan-Hong¹⁾ Li Ming-Ji¹⁾ Yang Bao-He^{1)†} Ma Xu²⁾

1) (Tianjin Key Laboratory of Film Electronic and Communication Devices, School of Electronics Information Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

2) (School of Material Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

(Received 7 November 2010; revised manuscript received 29 December 2010)

Abstract

In this paper, the influence of annealing temperature on AC magnetic property of $\text{Fe}_{15.38}\text{Co}_{61.52}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{11}\text{B}_9$ nanocrystalline alloy is investigated, and the possible reasons for better high-frequency soft magnetic properties are analyzed. The resistivity decreases as annealing temperature increases. The value of $\mu'f_0$ is not in direct proportion to saturation magnetization M_s because of irregular variation of the gyromagnetic ratio with annealing temperature. At annealing temperature $T_a = 873$ K, the alloy has the largest quality factor and relaxation frequency, i. e., $Q_{(1\text{ MHz})} = 23.1$ and $f_0 = 25.02$ MHz.

Keywords: nanocrystalline alloy, soft magnetic material, quality factor, heat treatment

PACS: 75.50.Bb, 75.50.Tt, 75.75.-c

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50972105), the Major Program of Natural Science Foundation of Tianjin China (Grant No. 08JCZDJC22700), and the Educational Commission of Tianjin China (Grant No. 20090910).

† Corresponding author. E-mail: luecydh@163.com