

文章编号: 1000-324X(2007)06-1187-05

## 不同直径玻璃包覆非晶微丝的制备及其磁性能

邸永江, 江建军, 何华辉

(华中科技大学 电子科学与技术系, 武汉 430074)

**摘 要:** 采用熔融拉丝法制备了直径范围分别在  $6.1\sim 28.0\mu\text{m}$  和  $14.0\sim 35.2\mu\text{m}$  之间的玻璃包覆非晶 Fe 基和 Co 基合金微丝, 测试了不同合金直径和不同玻璃包覆层厚度的玻璃包覆合金微丝样品的静磁性能. 结果表明: 轴向矫顽力和轴向剩磁比随着微丝直径的增大而降低, 随着玻璃包覆层的增大而升高; 径向剩磁比的变化趋势则相反. 微丝合金直径和玻璃包覆层厚度改变, 静磁性能变化的主要原因是作用在合金芯上的内应力的变化, 导致了具有不同磁畴结构的合金内芯区和合金外壳区体积比的变化.

**关 键 词:** 玻璃包覆合金微丝; 非晶态磁性材料; 磁性能; 内应力

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

## Synthesis of Glass-coated Amorphous Microwires with Different Diameters and Their Magnetic Properties

DI Yong-Jiang, JIANG Jian-Jun, HE Hua-Hui

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Fe-rich and Co-rich amorphous glass-coated metal microwires with diameters in the range of  $6.1\sim 28.0\mu\text{m}$  and  $14.0\sim 35.2\mu\text{m}$  were synthesized by the Taylor-Ulitovsky method, respectively. The magnetic parameters of microwires samples with same metal core diameters, different glass coating thicknesses and same glass coating thicknesses, different metal core diameters were analyzed by vibrating sample magnetometer. The results show that the axial coercive fields and remnant magnetization ratios of the two types of microwires reduce with the increasing of metal core diameters, and rise with the increasing of glass coating thicknesses. The changes of radial remnant magnetization ratios of the microwires are reverse with that of the axial remnant magnetization ratios. The influences of metal core diameters and glass coating thicknesses on the magnetostatic properties of glass-coated microwires are due to the changes of the stress of metal cores *via* the changes of the volume fraction of the metal inner cores and metal outer shells with different magnetic domain framework.

**Key words:** glass-coated metal microwires; amorphous ferromagnetic materials; magnetic properties; internal stress

## 1 引言

采用熔融拉丝法制备了玻璃包覆非晶合金微丝, 由于其具有微小的尺寸, 可控的一维形状以及各向异性的电磁性能, 近年来已成为国外研究和应

用的热点<sup>[1]</sup>. 玻璃包覆磁性合金微丝除了具有非晶或纳米晶磁性材料<sup>[2]</sup>良好和可控的磁性能外, 还有高电阻率、强韧性等特性, 可以制备性能优异的巨磁阻抗传感器, 此外在微波材料上也有较好的应用前景<sup>[3,4]</sup>. 玻璃包覆磁性合金微丝独特的磁性源

收稿日期: 2006-11-25, 收到修改稿日期: 2006-12-22

基金项目: 国家自然科学基金 (50371029); 新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0702)

作者简介: 邸永江 (1978-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 江建军. E-mail: jiangjj@mail.hust.edu.cn

自制备时产生的高内应力, 为了改善磁阻抗效应, 除了采用退火处理<sup>[5]</sup>外, 还可以采用制备时控制玻璃包覆层厚度/合金芯半径<sup>[6]</sup>的方法. 玻璃包覆层厚度/金属芯半径对静磁性能影响的研究较少, 由于组分和饱和磁滞伸缩系数的差异, 不同组分微丝的玻璃包覆层厚度/金属芯半径对其矫顽力等静磁参数的影响规律并不相同. 目前的研究主要是 FeSiB 和 CoSiB 系列, 而具有易纳米晶化组分的 FeCuNbVSiB 玻璃包覆合金微丝越来越受到重视, 因此有必要对不同直径其他组分的玻璃包覆非晶合金微丝的静磁性能进行研究, 以调控玻璃包覆非晶合金微丝的磁性能. 本工作测试了 FeCuNbVSiB 和 CoFeNiSiB 两种组分的玻璃包覆非晶合金微丝不同金属芯半径/玻璃包覆层厚度时的静磁参数, 分析了微丝几何尺寸对玻璃包覆非晶合金微丝静磁性能影响的原因.

## 2 实验

### 2.1 玻璃包覆合金微丝的制备

玻璃包覆磁性合金微丝是基于 Taylor-Ulitovsky 原理<sup>[3]</sup>, 通过玻璃包覆合金的高频感应熔融拉丝法制备. 合金化学成分为  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{1.0}\text{V}_{2.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$  (Fe 基, 用 F 表示, 具有高的正磁致伸缩系数) 和  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_5\text{Ni}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{14}$  (Co 基, 用 C 表示, 具有接近零的负磁致伸缩系数). 将合金放入下端封闭的硼硅酸盐玻璃管中, 玻璃管上端连接抽真空和充氩气的装置, 用高频感应线圈将合金加热熔化, 同时玻璃管下端与熔融合金接触的玻被软化, 用工具把玻管牵引下来, 软化的玻璃包覆住熔融的合金, 绕至转盘上, 可以连续制备玻璃包覆合金微丝, 在高频感应线圈下约 1cm 处喷水冷却水使玻璃包覆合金微丝急冷, 制备出非晶态的玻璃包覆磁性合金微丝. 制备玻璃包覆非晶合金微丝的主要工艺参数为: 转盘转速为 20~100r/min, 充入氩气压强为  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 玻璃管外径和壁厚分别为 10 和 2mm, 熔融合金温度在 800~1000°C. 制备的玻璃包覆 Fe 基和 Co 基合金微丝的直径分别在 6.1~28.0 $\mu\text{m}$  和 14.0~35.2 $\mu\text{m}$  之间.

### 2.2 结构表征与测试

玻璃包覆合金微丝的相结构用 XPert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析, 测试条件为: 工作电压 40kV, 工作电流 40mA. 使用 Quanta 200 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察玻璃包覆合金微丝样品

的直径和微观形貌. 采用 Model 3472-70 GMW 振动样品磁强计 (VSM) 测试不同直径, 长度 10mm 玻璃包覆合金微丝样品的静磁参数 (磁滞回线, 矫顽力  $H_c$ , 剩磁比  $M_r/M_s$  等), 外加磁场沿着磁场的轴向 (用  $H//z$  表示) 或径向 (用  $H \perp z$  表示) 方向.

## 3 结果和讨论

图 1 是熔融拉丝法制备的 Fe 基和 Co 基玻璃包覆合金微丝样品的 XRD 图谱, 可见这两种微丝样品都为非晶态结构. 经过急冷淬火, 熔融合金的长程无序结构在室温下得以稳定保持. 非晶态结构由于不存在晶界及宏观磁晶各向异性, 保证了玻璃包覆合金微丝良好的磁性、力学和化学性能<sup>[1]</sup>.

通过熔融拉丝法制备的两种组分的玻璃包覆非晶磁性合金微丝尺寸如表 1 所示. 玻璃包覆微丝直径的调整是通过改变制备时的高频感应温度和拉丝速度实现的, 高频感应温度越高, 玻璃包覆层厚度越小; 拉丝速度越快, 合金直径越细. 由于难以制备玻璃包覆层厚度、合金芯直径分别相同的微丝样品, 故选择了这些数据最接近的微丝作为测试样品.

合金内芯和玻璃包覆层都呈非晶态结构, 这两

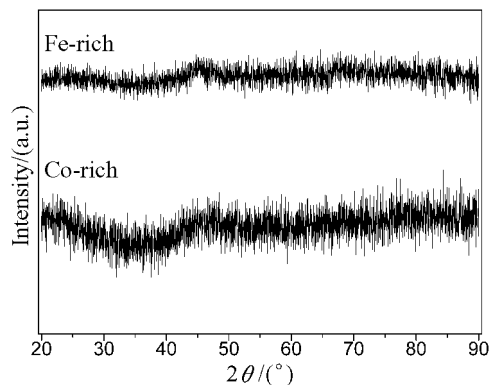


图 1 玻璃包覆微丝的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of glass-coated microwires

表 1 玻璃包覆非晶合金微丝样品的几何尺寸

Table 1 Geometry dimension of glass-coated amorphous metal microwires samples

Material	FeCuNbVSiB			CoFeNiSiB		
Serial number	F1	F2	F3	C1	C2	C3
Metal core diameter, $D_m/\mu\text{m}$	1.7	11.2	11.4	9.4	24.8	25.0
Glass cover thickness, $h/\mu\text{m}$	2.2	2.3	8.3	2.3	2.5	5.1

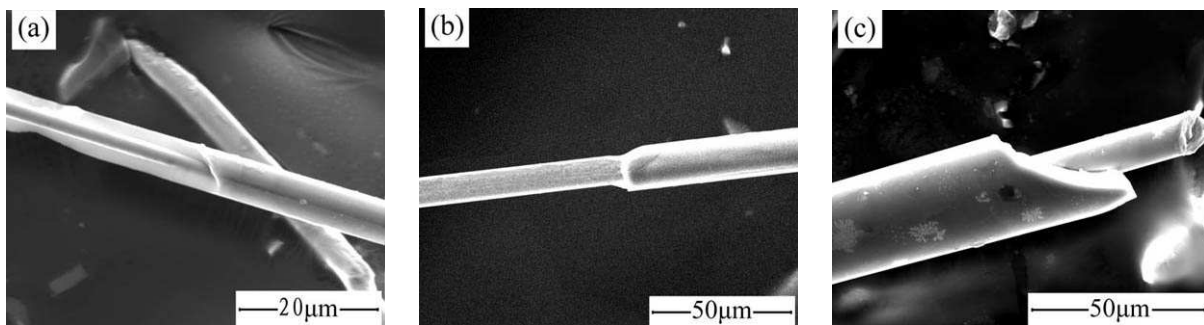


图 2 FeCuNbVSiB 玻璃包覆非晶微丝的微观形貌照片

Fig. 2 SEM morphologies of glass-coated amorphous FeCuNbVSiB microwires

(a) F1; (b) F2; (c) F3

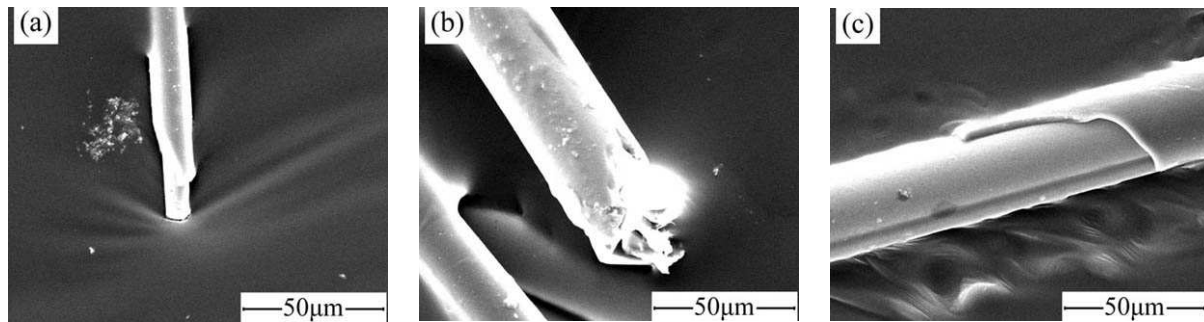


图 3 CoFeNiSiB 玻璃包覆非晶微丝的微观形貌照片

Fig. 3 SEM morphologies of glass-coated amorphous CoFeNiSiB microwires

(a) C1; (b) C2; (c) C3

种材料可以很好地复合在一起<sup>[7]</sup>. 由玻璃包覆磁性合金微丝的 SEM 形貌图 2、3 可看出, 玻璃包覆微丝直径连续均一, 内部合金和玻璃包覆层表面光滑, 结合及断口处质地致密.

图 4、5 分别为 Fe 基和 Co 基玻璃包覆合金微丝的轴向和径向的高场和低场磁滞回线图. 由图可知, 每种组分微丝不同直径时的高场磁滞回线没有显著差别, 但是 Fe 基和 Co 基微丝样品的磁滞回线有一定差别, 特别是径向磁化时的磁滞回线差别很大. 这反应了影响磁性能的因素中, 能影响磁畴结构的磁滞伸缩系数符号是最主要的, 在组分一定的情况下, 不同直径玻璃包覆合金微丝的磁滞回线才有一定差别. 由两种组分不同直径时的低场磁滞回线图可知, Fe 基微丝的磁滞回线形状差别较大, 随着直径的增大, 轴向磁滞回线由近斜矩形变为狭长型; Co 基微丝样品的则接近斜线形, 磁滞回线形状差别并不大, 随着直径的增大磁滞回线包围的面积减小.

不同直径玻璃包覆合金微丝样品的静磁参数如表 2 所示. 由表可以看出两种组分微丝样品的静磁参数随样品直径改变时的变化趋势. 对于 Fe 基样品, 随着微丝直径增大, 微丝轴向矫顽力先降低再急剧增大; 轴向剩磁比先降低很多再升高; 径

向矫顽力持续增大; 径向剩磁比先升高后降低. 对于 Co 基微丝样品, 随着微丝直径增大, 轴向、径向矫顽力, 轴向剩磁比都由最大先降低到最低再有所升高; 径向剩磁比变化则相反, 先由最小值增大到最大再有所降低.

微丝直径不同引起的静磁性能的差异可用合金直径和玻璃包覆层厚度的改变导致微磁畴结构的变化来解释. 玻璃包覆合金微丝的典型特性就是其很高的内应力, 内应力来自两方面, 一是玻璃包覆层和合金内芯由于热膨胀系数的不同产生的径向压应力, 另外拉丝时由牵引而产生的拉应力 (张应力)<sup>[10]</sup>. 对于 Fe 基微丝, 高正磁致伸缩系数和内应力耦合, 无外磁场时的玻璃包覆合金微丝的磁畴结构如图 6A 所示: 占大部分体积的合金内芯自

表 2 玻璃包覆合金微丝样品的静磁参数

Table 2 Magnetostatic parameters of glass-coated microwires samples

Serial number	F1	F2	F3	C1	C2	C3
$H_c/(A \cdot m^{-1})$	Axial 6.35	5.08	22.13	2.15	0.8	1.23
	Radial 9.48	10.15	37.60	2.12	1.51	2.05
$M_r/M_s$	Axial 83.8%	40.6%	50.3%	40.3%	12.1%	27.7%
	Radial 2.6%	9.4%	4.1%	0.2%	0.9%	0.4%

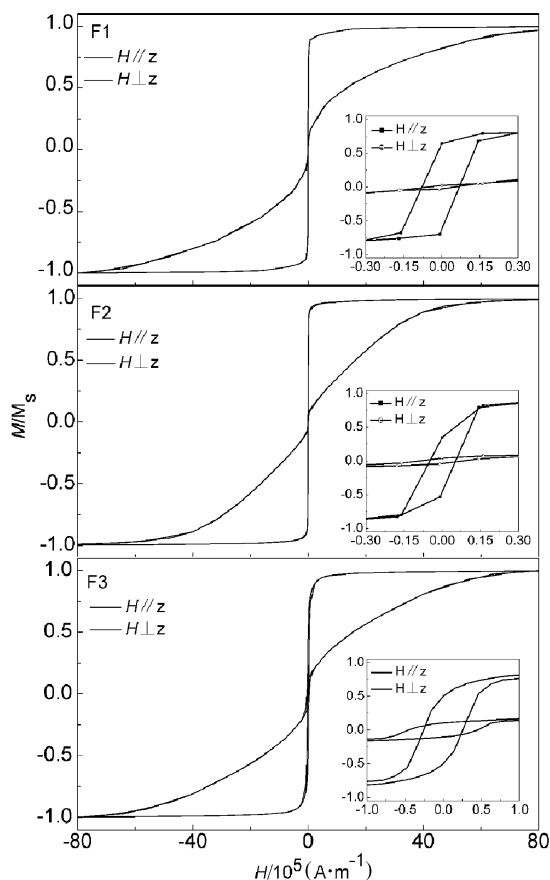


图 4 FeCuNbVSiB 玻璃包覆磁性微丝不同直径样品的高场和低场 (内插图) 磁滞回线

Fig. 4 High and low magnetic fields (insert) hysteresis loops of FeCuNbVSiB glass-coated microwires

发磁化方向沿着轴向, 合金外壳层自发磁化方向沿着径向; 而 Co 基合金的近零负磁致伸缩系数和内应力耦合以后的磁畴结构如图 6B 所示: 占小部分体积的合金内芯自发磁化方向沿着轴向, 合金外壳层自发磁化方向沿着圆周方向<sup>[10]</sup>. 沿着轴向方向加外磁场时合金内芯畴移磁化, 合金外壳层畴转磁化; 当所加外磁场方向沿着径向 (垂直微丝轴向) 时, 合金内芯和外壳层均为畴转磁化, 但是因为合金内芯区磁畴自发磁化方向和外场方向垂直, 合金内芯区较合金外壳层稍难磁化. 轴向拉应力和径向压应力越大, 合金内芯区占的体积比例越大. 微丝合金芯直径越小意味着轴向拉应力越大, 玻璃包覆层越厚则玻璃包覆层作用在合金芯上的压应力越大, 这都导致合金内芯区占的体积变大. 故磁畴结构是微丝内芯和玻璃包覆层综合作用的结果. 由于 Fe 基玻璃包覆非晶微丝样品中合金内芯区相对较大, 故其轴向和径向矫顽力比 Co 基玻璃包覆非晶微丝样品的相应矫顽力要大.

同样的玻璃包覆层厚度, 合金直径越大, 拉力

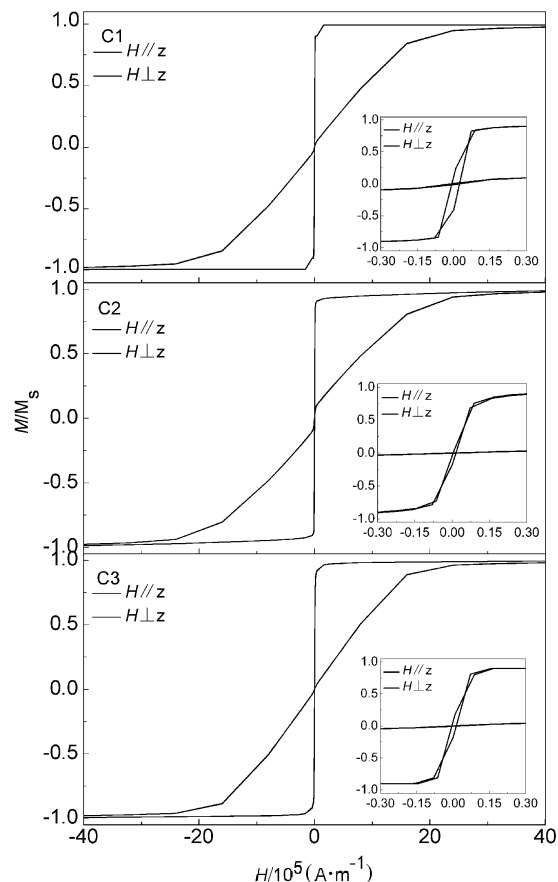


图 5 CoFeNiSiB 玻璃包覆磁性微丝不同直径样品的高场和低场 (内插图) 磁滞回线

Fig. 5 High and low magnetic fields (insert) hysteresis loops of CoFeNiSiB glass-coated microwires

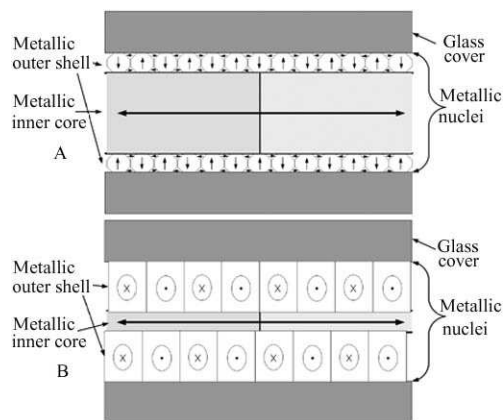


图 6 Fe 基 A 和 Co 基 B 玻璃包覆合金微丝的磁畴结构示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the magnetic domain framework of Fe-rich A and Co-rich B glass-covered microwires

越小, 合金内芯直径就越小, 因而轴向矫顽力也越小, 而同样的合金直径时, 玻璃包覆层越厚, 压应力越大, 作用在单位合金直径上的应力越大, 合金内芯直径就越大, 因而轴向矫顽力也越大. 轴向加

外场磁化时, 合金内芯和外壳层分别发生畴移磁化和畴转磁化, 综合作用使玻璃包覆非晶微丝样品具有如表 2 所示的磁性能. 由于轴向磁化到饱和, 外磁场再减小到零以后合金内芯磁矩基本保持在轴向方向, 而外壳层基本恢复原始状态, 故轴向剩磁比和微丝合金内芯占的合金的体积分数有关; 同样径向磁化到饱和, 外磁场再减小到零以后合金内芯磁矩基本恢复原始状态, 而外壳层磁矩一部分基本保持在轴向方向, 故径向剩磁比和微丝合金外壳层占的合金的体积分数有关, 如表 2 所示. 由于内芯畴壁移动磁化不可逆, 而合金外壳畴转磁化可逆, 代表磁滞损耗的磁滞回线面积的大小和合金内芯直径的大小相关, 故和矫顽力近似成正比.

#### 4 结论

利用熔融拉丝法制备了具有相同玻璃包覆层厚度、不同合金芯直径, 相同合金芯直径、不同玻璃包覆层厚度的 Fe 基和 Co 基玻璃包覆合金微丝. 玻璃包覆磁性合金微丝的矫顽力、剩磁比等静磁参数与微丝的合金直径及玻璃包覆层厚度有关. 直径对玻璃包覆磁性微丝静磁性能的影响主要通过合金直径和玻璃包覆层厚度对作用在合金芯上的拉应力和压应力的改变实现的. 通过控制玻璃

包覆微丝的合金芯直径和玻璃包覆层厚度可以调控玻璃包覆磁性合金微丝的静磁性能 (矫顽力、剩磁比等).

#### 参考文献

- [1] Panina L V, Makhnovskiy D P, Mohri K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, **272-276** (2): 1452-1459.
- [2] 卢 斌, 易丹青, 刘 岩, 等 (LU Bin, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 851-858.
- [3] Moron C, Garcia A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, **290-291** (2): 1085-1088.
- [4] Marina P, Cortina D, Hernando A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, **290-291** (2): 1597-1600.
- [5] Chiriach H, Lupu N. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2003, **39** (5): 3043-3045.
- [6] Chiriach H, Ovaria T A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, **249** (1-2): 46-54.
- [7] Larin V S, Torcunov A V. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, **249** (1-2): 39-45.
- [8] Zhukova V, Usov N A, Zhukov A, *et al*. *Physical Review B*, 2002, **65** (13): 134407-1-134407-7.
- [9] Chiriach H, Ovaria T A, Zhukov A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, **254-255** (1): 469-471.
- [10] Chiriach H, Ovari T A, Pop Gh. *Physical Review B*, 1995, **52** (14): 10104-10113.