

测量金属玻璃饱和磁致伸缩常数的张力磁化法

陈 笃 行

(冶金工业部钢铁研究总院)

铁磁物质有四个内禀磁性量: 饱和磁化强度 (M_s)、居里点 (T_c)、磁晶各向异性常数 (K) 和磁致伸缩常数 (λ)。由于金属玻璃中原子的非晶型排列, 磁晶各向异性不存在, 磁致伸缩常数的各向异性也很小, 可以取各个方向相同的饱和磁致伸缩常数 λ_s , 因而 λ_s 成为与 M_s 和 T_c 并列的三个内禀磁性量之一。鉴于 λ_s 在铁磁金属玻璃技术磁化中所起的重要作用, 以及它同物质结构间的紧密关系, 近十年来, 已对多种金属玻璃作了 λ_s 的测定和研究。就 λ_s 的测量而言, 除了应变计法和三端电容法之外, 最常采用的是各种基于张力对技术磁化行为的影响的方法, 我们统称之为张力磁化法。经过几年的发展, 张力磁化法已能较好地满足金属玻璃 λ_s 的测量和多种研究的需要。本文对其中几种主要方法作一介绍。

一、张力纵场磁化法

1. 回线形状法

回线形状法是由 Sherwood 等人^[1]提出的第一种张力磁化法, 用它可以极为简便地决定 λ_s 的符号。方法的原理是, $\lambda_s > 0$ 的直带样品在张力下得到易轴在纵向的应力各向异性, 因而在纵向磁化时测出的磁滞回线变陡; 反之, 若 $\lambda_s < 0$, 张力下测出的磁滞回线变斜。具体做法是, 在一竖立放置的直螺旋管中, 并排设置相互串联反接的全同测量和补偿线圈, 样品带穿过测量线圈悬挂, 用示波法观测低频交流 M - H 回线, 将自由和加载 (可用手拉) 样品的回线进行比较, 就可定出 λ_s 的符号。用回线形状法曾在一些合金系中寻找过零 λ_s 成分点 (或线)^[2], 并首次研究了近零磁致伸缩 (FeCoNi)(SiB) 合

金的 λ_s 的符号随退火的变化^[2]。

因为除了回线形状之外, 一些技术磁化参数也对张力敏感, 所以也可用冲击法、伏安法代替示波法测量。

2. 磁化率法

磁化率法是 Hilzinger 等人^[3]提出的第一种可以测定 λ_s 数值的张力磁化法, 用它可以简便地测量 $\lambda_s < 0$ 的样品。这种方法的原理是, 对于磁各向同性的样品, 如果 $\lambda_s < 0$, 则在纵向张应力 σ 下会产生难轴在纵向的单轴应力各向异性, 造成横向 180° 条形畴结构。对于这种畴结构, 在纵向加磁场时, 磁化完全由畴内磁矩的一致可逆转动完成, 表现出恒导磁行为。畴内的能量密度 E 为应力能 E_σ 和磁矩-外场相互作用能 E_m 之和:

$$E = E_\sigma + E_m \\ = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \theta - \mu_0 M_s H \cos \theta, \quad (1)$$

式中 θ 为自发磁化强度 M_s 与外场 H 的夹角。由总能量最低的条件 $\partial E / \partial \theta = 0$, 得磁化方程为

$$M = M_s \cos \theta = -\frac{\mu_0 M_s^2}{3\sigma \lambda_s} H \quad (M < M_s). \quad (2)$$

由此得到

$$\lambda_s = -\frac{\mu_0 M_s^2 H}{3\sigma M} = -\frac{\mu_0 M_s^2}{3\sigma \chi}, \quad (3)$$

式中 χ 为磁化率 M/H 。这样, 只要在已知张应力 σ 下测出 M_s 和 χ , 就可由 (3) 式得到 λ_s 。具体做法可以与回线形状法相同, 但是要对示波器定标以得出 M_s 和 χ 的数值, 用砝码加载以得出 σ 值。文献 [1] 采用的螺旋管长度为 30 cm, 样品尺寸为 $800 \times 0.03 \times (1-1.5) \text{mm}^3$ 。用磁化率法测得的 $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 的 λ_s 为 $-(3.60 \pm 0.05) \times 10^{-6}$, 并用它研究过 (CoNiFe)(SiB)^[3], (CoNiMn)

(SiB) 和 (CoMnFe)(SiB)^[4] 在富 Co 负 λ_s 区的 λ_s 随成分的变化, 总结出获得零磁致伸缩的成分规律。

除了磁化率法限定样品的 $\lambda_s < 0$ 之外, 其结果尚有两个不确定因素。第一, 即使在大 σ 下, 样品的磁化曲线也不会是理想的恒导磁型, 因而文献 [3] 人为地把 χ 定作初始线性区的斜率, 或回线的最大微分磁化率 $\chi_{d,max}$; 第二, 方法的先决条件是没有其它磁各向异性存在, 而样品的制备或热处理会引入达 300J/m^3 (3000erg/cm^3) 的各向异性, 对于近零磁致伸缩样品而言, 这种各向异性并不比加载应力各向异性为小。例如, 对于 $\lambda_s = -1 \times 10^{-7}$ 的样品, 即使加到接近弹性限度的张应力 1000MPa , 应力各向异性 K_σ ($= \frac{3}{2} \lambda_s \sigma$) 也仅为 -150J/m^3 (-1500erg/cm^3), 比以上各向异性小一半。前一种不确定因素使 λ_s 测值随所取的 χ 而变; 后一种不确定因素则因样品中是否存在各向异性而使 λ_s 测值有 $\pm 2 \times 10^{-7}$ 的误差。这些不确定性不妨碍 λ_s 与成分关系的研究, 但是对于近零磁致伸缩样品的 λ_s 随退火或温度变化的研究, 则是不能允许的。

3. 磁化率倒数增量法

Nielsen 等人^[5,6] 提出的磁化率倒数增量法, 避免了磁化率法的第二种不确定性, 并且除了 $\lambda_s < 0$ 的样品之外, 也可以测量一部分 $\lambda_s > 0$ 样品的 λ_s 。在原理上, 这种方法在总能量中加上了一项其它各向异性 E_a :

$$E = E_\sigma + E_m + E_a$$

$$= \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \theta - \mu_0 M_s H \cos \theta + E_a, \quad (4)$$

若 E_a 不随 σ 的变化而变, 则得

$$\lambda_s = - \frac{\mu_0 M_s^2}{3} \frac{\partial \chi^{-1}}{\partial \sigma}. \quad (5)$$

这样, 只要在几个 σ 值下测量 χ , 把 χ^{-1} 对 σ 作图, 将得到一条直线, 由其斜率和 M_s 值就可得到 λ_s 。这种方法考虑了磁各向异性, 但是通过对 σ 的偏微商去掉了它对 λ_s 测值的影响。并且, 由于其它单轴各向异性的存在, 视其易磁化

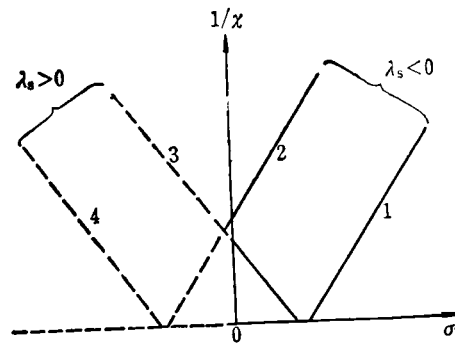


图1 磁化率倒数增量法的 χ^{-1} - σ 曲线

还是难磁化方向在纵向, 以及 λ_s 是正值还是负值, 可以得到不同的 χ^{-1} - σ 曲线, 见图1。图中直线1和2的斜率为正, 由式(5)知 $\lambda_s < 0$; 直线3和4的斜率为负, 因而 $\lambda_s > 0$; 直线2和3在 $\sigma = 0$ 时有正值 χ , 相当于各向异性难磁化方向在纵向的情况; 直线1和4外推到 $\sigma = 0$ 的 χ 为负值, 实际上是各向异性的易磁化方向在纵向, 磁化由 180° 壁移完成的情况 ($\chi < 0$ 不存在, 它只是暗示了基于畴转磁化的以上理论不能用)。因为加压应力不现实, 图中把 $\sigma < 0$ 的部分用虚线画出。由此图, 我们看到: 对于 $\lambda_s < 0$, 若其它各向异性的难磁化方向在纵向(直线2), 因为 $\sigma = 0$ 时样品内已是横向 180° 畴结构, 所以加任意张力都可决定 λ_s ; 若易磁化方向在纵向(直线1), 因为 $\sigma = 0$ 时样品内是纵向 180° 畴结构, 所以必须加较大张力, 使总各向异性的难磁化方向沿纵轴后才可决定 λ_s 。对于 $\lambda_s > 0$, 如果难磁化方向在纵向(直线3), 则在加小张力不破坏横向 180° 畴结构的条件下可以决定 λ_s ; 只有易磁化方向在纵向(直线4)的情况, 不能用磁化率倒数增量法决定 λ_s 。

用磁化率倒数增量法, 测定 $\text{Co}_{73}\text{Mo}_2\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 的 $\lambda_s = -4.3 \times 10^{-6}$ ^[5]。对于 $\lambda_s > 0$ 的材料, 可以用两种方法引入难磁化方向在纵向的各向异性。据文献 [5] 报道, 作者对样品进行约 600MPa 张力下的退火, 得到了这种各向异性, 测得 $(\text{Co}_{0.89}\text{Fe}_{0.11})_{72}\text{Mo}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 和 $(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{71}\text{Mo}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 的 λ_s 分别为 4.6×10^{-6} 和 9.6×10^{-6} 。Spano

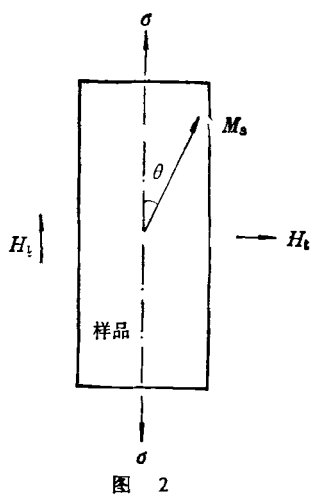
等人^[7]用横向磁场退火得到了这种各向异性,测得 Fe₈₁B₁₃, Si₃C₂ 的 $\lambda_s = 27 \times 10^{-6}$ (此值显然偏低), 而 Fe₆₇Co₁₈B₁₄Si 则得不到 $\chi^{-1}-\sigma$ 直线关系. 对于这种高 λ_s 样品, 只需加很小的 σ 即可, 因而砝码用粘在样品一端的细线悬挂.

二、张力纵横场磁化法

张力纵横场磁化法也都属于磁化率倒数增量法, 与前述不同的是还对样品施加了横向场, 下面我们按文献中所用的名字对方法命名.

1. 小角转动法

小角磁化转动法简称小角转动法, 是成田贤仁等人^[8]提出的第一种可以测量各种符号和大小的 λ_s 的张力磁化法, 它是在用小角磁化转动法测量电镀 Ni-Fe 线的各向异性场的工作^[9]基础上发展起来的. 这种方法的原理如下: 样品置于张应力 σ 、纵向场 H_l 和横向场 H_t 下, 当 H_l 足够大而使样品饱和和磁化时, 横向场 H_t 使 M_s 偏离纵向 θ 角, 见图 2. 这样, 总能量密度



E 为应力能 E_σ 、磁矩-外场相互作用能 E_m 、退磁能 E_d 和其它各向异性能 E_s 之和:

$$\begin{aligned} E &= E_\sigma + E_m + E_d + E_s \\ &= \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \theta - \mu_0 M_s H_t \sin \theta \\ &\quad - \mu_0 M_s H_l \cos \theta + \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 (N_l - \end{aligned}$$

$$- N_t) \sin^2 \theta + E_s(\theta), \quad (6)$$

式中 N_l 和 N_t 分别为纵向和横向的退磁因子. 将此式对 θ 取偏微商, 得到平衡磁化方程, 再在固定 θ 和 H_t 下将 H_l 对 σ 作偏微商, 得

$$\lambda_s = - \frac{\mu_0 M_s}{3 \cos \theta} \frac{\partial H_l}{\partial \sigma}. \quad (7)$$

如果 H_t 很小, $\theta \ll 1$, 则此式简化为

$$\lambda_s = - \frac{\mu_0 M_s}{3} \left(\frac{\Delta H_l}{\Delta \sigma} \right)_{\theta, H_t}. \quad (8)$$

这便是小角转动法赖以测量 λ_s 的基本公式.

在用这种方法测量时, H_t 是交变场, 因而 θ 也以同一频率随 H_t 变化, 固定 H_t 和 θ 的意思是固定其振幅. 图 3 给出所用仪器的原理框

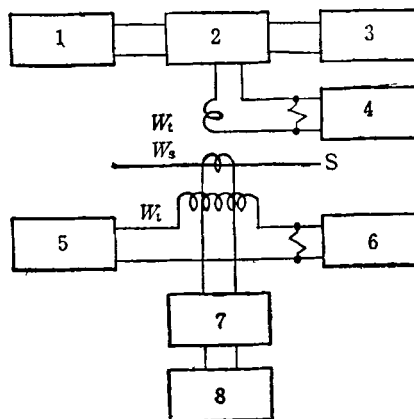


图 3 小角转动法原理框图

1. 振荡器; 2. 功率放大器; 3. 频率计; 4, 6, 8 为数字电压表; 5. 直流电源; 7. 选频放大器

图. 纵场螺线管 W_l 由直流电源供电并由数字电压表 6 测量电流; 横场螺线管 W_t (是置于样品两侧的一对 10 mm 长和 $15 \times 100 \text{ mm}^2$ 截面的线圈) 由振荡器和功率放大器供电, 并用频率计监测频率 f , 数字电压表 4 读取电流; 套在样品 S 中部的探测线圈 W_s ($7 \times 5 \times 4 \text{ mm}^3$, 15000 匝) 上的感生电动势的基频是 $2f$, 通过选频放大后用数字电压表 8 读取. 在装好样品和滑轮砝码系统后, 给定一个足以使样品纵向饱和磁化的 H_l , 设置固定的 f 和 H_t , 在电压表 8 上得到一个读数, 然后增大 σ 调节 H_l 使此读数不变. 从 H_l 与 σ 间的线性关系得到 $(\Delta H_l / \Delta \sigma)_{\theta, H_t}$, 若已知 M_s , 便可由 (8) 式算出 λ_s .

文献[8]中取 $f = 4.8\text{kHz}$, $H_{t,\max} \approx 1\text{kA/m}$ (12.5Oe), 最大张力 $T_{\max} \approx 160\text{N}$, 测出 $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 和 $\text{Co}_{76.7}\text{Si}_{13.3}\text{B}_{10}$ 的 λ_s 分别为 12.3×10^{-6} , 34.6×10^{-6} 和 -4.1×10^{-6} , 前二者比一般应变计结果高 10%。文献[10]用这种方法研究了 Fe-B 系的 λ_s 随退火的变化。文献[11]则研究了 77K 温度下 FeNiB 和 FeNiSiB 系的 λ_s 随成分的变化, 据作者说是把线圈样品系统浸入倾斜的液氮杜瓦中进行的。

2. 零位冲击法

零位冲击法^[12]实际上是一种大角磁化转动法, 是我们在文献[10]的启发下于 1980 年研究成功的方法, 这种方法除了可以测定不同符号和大小的 λ_s 之外, 还可以测量它随 M_s 方向的变化。方法的原理与小角转动法相同, 所不同的是 H_t 为用电磁铁施加的恒定场, θ 可以任意选定, 并用零位冲击反向法通过 1150 匝探测线圈测量样品纵向的磁通 Φ_θ 与饱和磁通 Φ_s 之比计算:

$$\cos \theta = \Phi_\theta / \Phi_s. \quad (9)$$

在 $H_t = 0$ 的条件下测出 Φ_s 之后, 加足够大的 H_t , 并在适当 H_t 下使样品磁通达 Φ_θ , 然后改变张力 T 以调节 H_t 使 Φ_θ 复原。由下式计算 λ_s :

$$\lambda_s = -\frac{\mu_0 \Phi_s}{3 \cos \theta} \left(\frac{\Delta H_t}{\Delta T} \right)_{\theta, H_t}. \quad (10)$$

比较此式与(8)式可见, 用零位冲击法测量时, 不必测定样品横截面积以得到 M_s 和 σ 。但是, 文献[8]介绍的小角转动法, M_s 并不是在同一样品上通过饱和磁通测量的, 需要将振动样品磁强计所测的单位质量饱和磁矩加以换算, 故必须事先测定样品长度和质量(该文认为还要知道材料密度, 并把它的误差 2% 计入 λ_s 误差), 这样既麻烦又容易带来误差。

前面谈到, 磁化率法和磁化率倒数增量法对磁化率的选取有一个任意性, 实际上如果指定的是 $\lambda_{d,\max}$, 所测量的是 $\theta \approx 90^\circ$ 下的 λ_s ; 小角转动法测的则是 $\theta \approx 0^\circ$ 的 λ_s 。用零位冲击法第一次研究了 M_s 处于不同方向时 λ_s 的变化。例如, 在 $\theta = 30-80^\circ$ 时 $\text{Co}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 的 λ_s 均为 -4.3×10^{-6} ^[12], 这对用三端电容法所测类

似合金的 λ_s (它随取向作大幅度变化) 提出了疑问^[13]。前面还提到, 只要在样品内为横向 180° 畴结构, 就可用磁化率倒数增量法测定 λ_s 。实际上, 这种畴结构难以实现, 零位冲击法加足够大的 H_t , 是为了使样品处于近于单畴的状态, 从而抑制壁移对磁化的贡献。因而, 本来能用前一种方法测量的样品, 在用后一种方法后将测得更准确, 实际上近零磁致伸缩的样品用这两种方法测量的 λ_s 值约有 1×10^{-7} 的差别, 这可看作是前一种方法的误差。在用后一种方法测量时, 若事先引入样品纵向为难磁化方向各向异性, 准确度也将进一步提高。用零位冲击法, 曾首次研究了近零磁致伸缩金属玻璃的 λ_s 随退火和温度的可逆和不可逆变化^[14]。

与小角转动法相比, 零位冲击法的缺点是难以准确测量 λ_s 较大的正 λ_s 样品, 这一方面是因为此时不能加大张力(否则增大壁移贡献), 同时因为 H_t 难以提高到 24kA/m (300Oe) 以上(否则同步换向开关将过载), 这使所测得的 λ_s 往往偏低。

3. 高灵敏度小角转动法

高灵敏度小角转动法是新近由 Hernando 等^[15]提出, 专门测量近零磁致伸缩材料的 λ_s 的方法。这种方法的原理与小角转动法相同, 但 H_t 是通过沿纵向流经样品约 100mA 的交流电流产生的环流场。所用样品的尺寸为 $70 \times 3 \times 0.03\text{mm}^3$, 最大张应力为 140MPa , 在示波器上观测围绕样品的探测线圈中感生电动势的积分以保证 θ_{\max} 固定。所研究的 $\text{Co}_{58}\text{Fe}_8\text{Ni}_{10}\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$ 的 $|\lambda_s| \approx 10^{-7}$, 饱和场 H_t 只需 160A/m (2Oe), 因而得到最高的测 λ_s 灵敏度。这种方法与小角转动法和零位冲击法的显著区别还在于, 它不必考虑样品的退磁因子随张力的变化而变化所引起的偶然误差, 因而测量重复性极好。用这种方法, 首次研究了近零磁致伸缩材料 λ_s 变化的动力学, 得出 0.84eV 的激活能, 也发现了 λ_s 对退火温度的可逆变化。

高灵敏度小角转动法不能准确测量饱和场大于 1600A/m (20Oe) 的样品。

(下转第296页)