

高温稳定性磁电复合材料的制备及其性能

施展^{1*}, 徐明月¹, 丁琪¹, 孙楠楠¹, 王翠萍¹, 刘兴军^{1,2}

(1. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005; 2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院材料科学与工程学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 以锆钛酸铅(PZT)为压电相, 分别以 Ni 和非晶铁合金(Metal-glass)为磁致伸缩相, 采用焊接的方法制备了层状磁电复合材料 Ni/PZT/Ni 和 Metal-glass/PZT/Metal-glass, 并研究其在 0~100 °C 范围内的磁电效应. 结果表明, 通过焊接复合得到的 2 种层状磁电复合材料都表现出良好的温度稳定性, 在 0~100 °C 范围内磁电电压系数基本保持恒定, 有望用于高温磁电器件的设计.

关键词: 层状磁电复合材料; 焊接; 磁电效应; 温度稳定性

中图分类号: TG 111.5

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2018)05-0617-06

磁电材料作为一种新型的多功能材料而备受人们的关注, 它集铁磁性、铁电性、磁电效应于一体, 能够实现电磁间的转化. 由磁致伸缩材料和压电材料复合成的层状磁电复合材料因其在室温下具有显著的磁电效应而引起研究人员广泛的兴趣^[1-9]. 目前, 研究人员已经系统地研究了层状磁电复合材料在变压器、传感器、回转器、存储器和微波等磁电器件上的应用^[10-14]. 但是, 这些层状磁电复合材料一般都是采用环氧树脂或 502 强力胶黏接复合得到^[1-7], 由于高温下环氧树脂强度降低, 502 强力胶失效, 所以基于这种层状磁电复合材料的磁电器件很难在温度变化的环境尤其是高温环境中工作. 因此, 制备高温稳定性层的层状磁电复合材料并研究其在不同温度下的磁电效应是非常必要的.

近年来, 研究人员在温度对磁电效应的影响方面进行了一些理论和实验研究. Fang 等^[15]在 20~80 °C 范围内测量了 3 种环氧树脂黏接复合的层状磁电复合材料 Terfenol-D/PZT/Terfenol-D、Ni/PZT/Ni 和 Metal-glass/PZT/Metal-glass(其中 PZT 为锆钛酸铅, Metal-glass 为非晶铁合金)的磁电系数随温度的变化, 结果表明随着温度的升高其磁电电压系数和谐振频率均下降. Zhou 等^[16-19]建立了不同的理论模型, 研究温度对层状磁电复合材料 Terfenol-D/PZT/Ter-

fenol-D、Terfenol-D/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃/Terfenol-D 和 Terfenol-D/BiTiO₃/Terfenol-D 磁电系数的影响, 结果表明其磁电电压系数随温度升高而下降. Yao 等^[20]建立了一种机械-热-磁耦合模型研究温度对层状磁电复合材料 FeCuNbSiB/Terfenol-D/PZT/Terfenol-D/FeCuNbSiB 的磁电系数的影响, 结果表明其磁电电压系数随温度升高而下降. 这些研究结果表明层状磁电复合材料的温度稳定性通常较差.

采用低熔点焊料的钎焊, 是电子电路中非常常见的电气、机械连接方式. 焊接工艺的温度主要受焊料的影响, 常用的焊料为共晶铅锡焊料, 熔点为 183 °C. 因此, 在室温附近的温度范围内, 焊接材料通常具有良好的热稳定性, 能够保持一定的机械强度. 压电陶瓷 PZT 的制备工艺较成熟且具有高压电性能, Ni 和 Metal-glass 则为常用的、具有较高磁致伸缩系数的材料; 而对称结构的三层磁电复合材料中铁磁相与压电相耦合得较好, 性能较高, 不存在两层磁电复合材料中两相耦合时出现弯曲变形导致磁电性能降低的现象. 因此, 本研究分别通过焊接复合和环氧树脂黏接复合的方法, 以 PZT 为压电相, Ni 和 Metal-glass 为磁致伸缩相, 制备了 4 种对称结构的三层磁电复合材料, 并且在 0~100 °C 范围内考察其磁电系数随温度的变化. 期望通过焊接复合的方法引入比高分子黏结

收稿日期: 2018-03-07 录用日期: 2018-05-18

基金项目: 福建省自然科学基金(2016J01256)

*通信作者: shizhan@xmu.edu.cn

引文格式: 施展, 徐明月, 丁琪, 等. 高温稳定性磁电复合材料的制备及其性能[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2018, 57(5): 617-622.

Citation: SHI Z, XU M Y, DING Q, et al. Preparation and performance of magnetoelectric composites with high thermal stability [J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2018, 57(5): 617-622. (in Chinese)



<http://jxmu.xmu.edu.cn>

剂热稳定性更高的焊接材料,以提高磁电复合材料的温度稳定性.

1 实验方法

1.1 层状磁电复合材料的制备

本文中研究的 L-T(纵向磁化和横向极化)模式的层状磁电复合材料的结构示意图如图 1 所示. 外部磁场(H_{AC} 或 H_{DC})平行于磁电复合材料的纵向,并且磁致伸缩层沿着其纵向被磁化,压电层沿着其厚度方向被极化. 选用 PZT-5 陶瓷(中国科学院声学研究所,北京)作为压电相,尺寸为 10 mm×3 mm×0.5 mm. 磁致伸缩相为 Ni 和 Metal-glass,其面内尺寸与 PZT 相同,但是 Ni 的厚度为 0.5 mm, Metal-glass 的厚度为 0.08 mm. 分别通过焊接和环氧树脂黏接的方法将两层磁致伸缩相和一层压电相复合在一起得到 4 种层状磁电复合材料 Ni/PZT/Ni(welding)、Ni/PZT/Ni(epoxy)、Metal-glass/PZT/Metal-glass(welding) 和 Metal-glass/PZT/Metal-glass(epoxy). 采用焊接复合方法制备层状磁电复合材料时,需先将焊锡镀在磁致伸缩层 Ni 和 Metal-glass 的表面,然后通过加热加压的方法使磁致伸缩层和压电层焊接在一起. 焊接时间要控制在 5 s 内,以避免焊接时间过长对压电层 PZT 上下表面电极造成损伤.

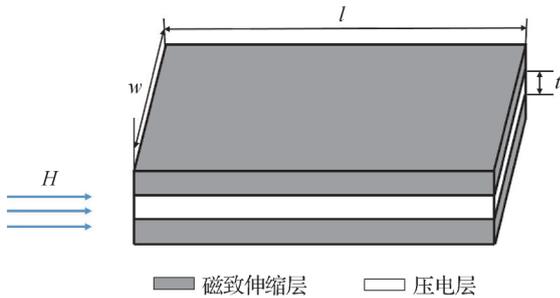


图 1 L-T 模式层状磁电复合材料的结构示意图
Fig. 1 The structural diagram of L-T mode laminated magnetolectric composites

1.2 磁电系数的测量方法

采用动态法测量磁电系数,测试装置的结构示意图如图 2 所示. 首先由信号发生器驱动电磁线圈产生 1 kHz 的微扰交流磁场(H_{AC}),静态偏置磁场(H_{bias})由电磁铁产生,再将 H_{bias} 和 H_{AC} 施加在磁电复合材料上并测量诱导产生的磁电电压或磁电电荷;其中在压电层上产生的电压 δV 经锁相放大器放大,产生的电荷 δQ 经电荷放大器放大. 磁电电压系数通过公式

$\alpha_{ME} = \frac{\delta E}{\delta H} = \frac{\delta V}{t \delta H}$ 计算,其中 E 为电场强度, H 为交变磁场强度, t 为压电层的厚度. 磁电电荷系数通过公式 $\alpha_{QME} = \frac{\delta Q}{\delta H}$ 计算.

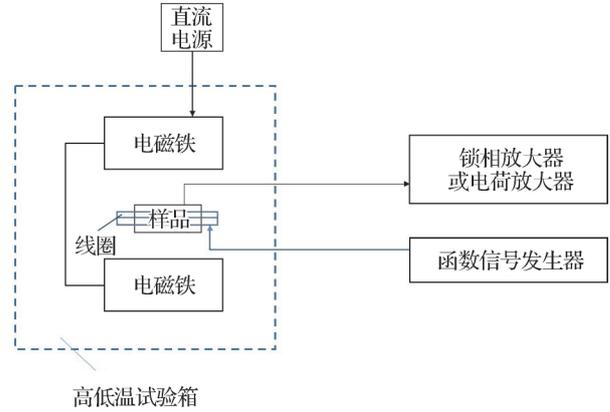


图 2 磁电系数测试装置的结构示意图
Fig. 2 The structural diagram of magnetolectric coefficient test device

2 结果与讨论

图 3 是 4 种层状磁电复合材料的 $\alpha_{ME}-H_{bias}$ 曲线,可以看出,温度变化不会影响 $\alpha_{ME}-H_{bias}$ 曲线的形状,随着 H_{bias} 的增加 α_{ME} 均先增大后减小. 但是,不同的复合方法导致层状磁电复合材料的温度稳定性差异很大,采用焊接复合的 α_{ME} 在 0~100 °C 范围内随温度的变化不明显,而采用环氧树脂黏接复合的 α_{ME} 整体上在 40~100 °C 范围内随温度升高而减小.

比较图 3(a)和(c)可以看出,2 种通过焊接复合的层状磁电复合材料 Ni/PZT/Ni 和 Metal-glass/PZT/Metal-glass 的 $\alpha_{ME}-H_{bias}$ 曲线的峰值差别很大, Ni/PZT/Ni 的最大磁电电压系数 $\alpha_{ME,max}$ 约为 314 mV/A, 而 Metal-glass/PZT/Metal-glass 的 $\alpha_{ME,max}$ 约为 125.6 mV/A. 因为在外加偏置磁场下,磁电复合材料的磁致伸缩层将产生应变,通过焊锡层应变传递给压电层,压电层两端将产生束缚电荷(即电压),而这 2 种层状磁电复合材料具有相同的压电层 PZT,所以这种差异是由磁致伸缩相的不同引起的. 下面基于弹性力学模型从理论上分析计算这 2 种层状磁电复合材料的 α_{ME} . 对称结构的三层磁电复合材料 α_{ME} 的计算公式如下^[21]:

$$\alpha_{ME} = \frac{dV}{t dH} = - \frac{\varphi(1-\varphi)g_{31,p}d_{11,m}a}{[(1-\varphi)s_{11,m} + \varphi s_{11,p}]t}, \quad (1)$$

其中, a 为层状磁电复合材料的总厚度, φ 为磁致伸缩

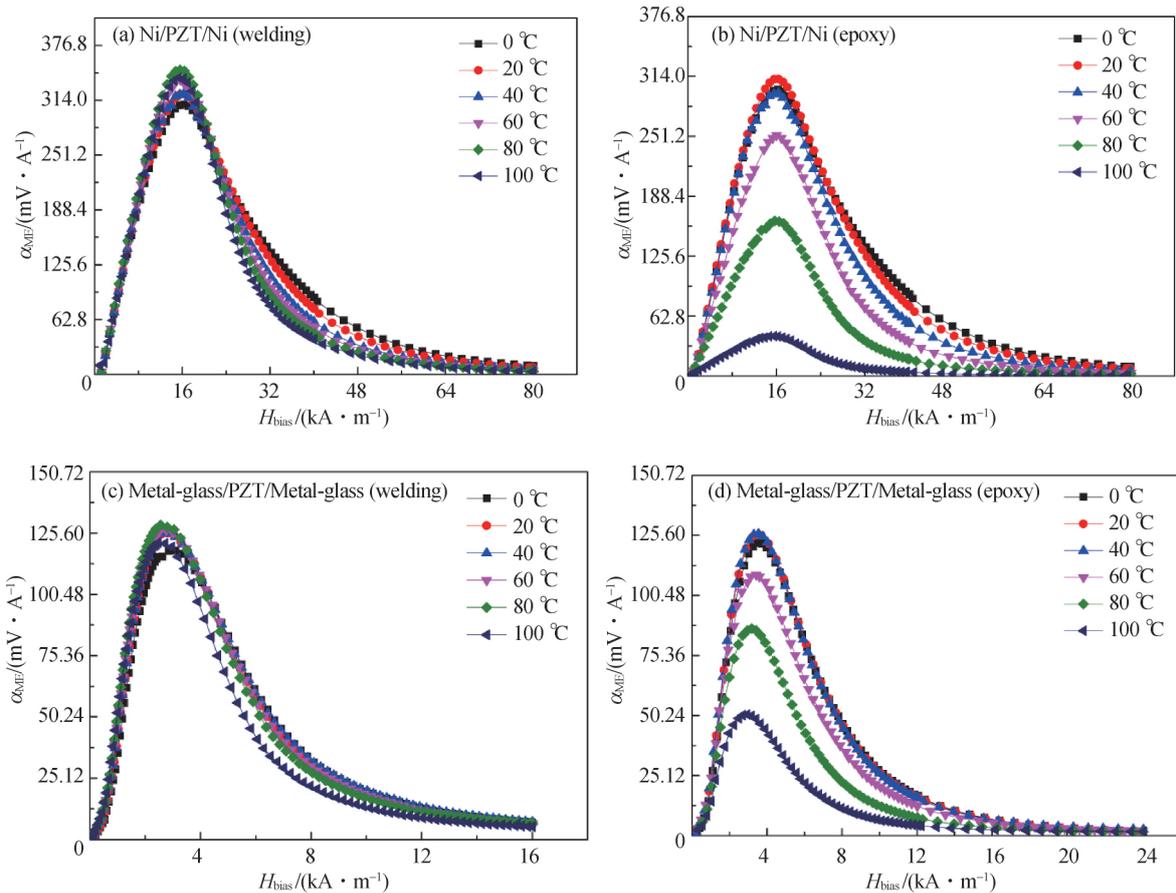


图 3 不同温度下 4 种层状磁电复合材料的 $\alpha_{ME}-H_{bias}$ 曲线

Fig. 3 The curves of $\alpha_{ME}-H_{bias}$ of 4 kinds laminated magneto-electric composites at different temperatures

相的体积分数, $g_{31,p}$ 为压电相 PZT 的压电系数, $d_{11,m}$ 为磁致伸缩相的压磁系数, $s_{11,p}$ 和 $s_{11,m}$ 分别为压电相 PZT 和磁致伸缩相的柔顺度系数. 压电相 PZT 和磁致伸缩相 Ni、Metal-glass 的材料参数如表 1 所示.

表 1 Ni、Metal-glass、PZT 的材料参数

Tab 1 Material parameters of Ni, Metal-glass and PZT

| 材料 | $g_{31,p} / (V \cdot m \cdot N^{-1})$ | $d_{11,m} / (10^{-10} m \cdot A^{-1})$ | $s_{11,p}$ 或 $s_{11,m} / (10^{-12} m^2 \cdot N^{-1})$ |
|-------------|---------------------------------------|--|---|
| Ni | | -6.28 | 6.62 |
| Metal-glass | | 25.1 | 125 |
| PZT | -0.010 3 | | 14.6 |

注:表中数据均在室温下测得.

从式(1)可以看出这 2 种层状磁电复合材料的 α_{ME} 的不同主要是由 $s_{11,m}$ 、 $d_{11,m}$ 、 φ 及 a 引起的. 根据式(1)计算得到焊接复合的 Ni/PZT/Ni 的磁电电压系数高于 Metal-glass/PZT/Metal-glass, 与实验结果一致.

图 4 是 4 种层状磁电复合材料的最大磁电电压系

数 $\alpha_{ME,max}$ 随温度的变化曲线. 可以看出, 由环氧树脂黏接复合的层状磁电复合材料 Ni/PZT/Ni 和 Metal-glass/PZT/Metal-glass 的 $\alpha_{ME,max}$ 分别在 20 和 40 °C 后开始下降, 而焊接复合的 $\alpha_{ME,max}$ 表现出良好的温度稳定性. Fang 等^[15] 研究了温度对 Ni 和 Metal-glass 压磁系数的影响, 随着温度的升高 Ni 和 Metal-glass 的压磁系数略有下降. 因此可以认为温度对磁电复合材料磁致伸缩相的影响很小. 然而, 随着温度的升高环氧树脂的强度降低, 这将导致环氧树脂黏接复合的层状磁电复合材料中磁致伸缩层的应变不能有效传递到压电层. 由于测量温度远低于焊料的熔点, 所以通过焊接复合的层状磁电复合材料在测量温度范围内的磁电耦合很稳定.

图 5 是不同温度下通过焊接复合的层状磁电复合材料的磁电电荷系数 α_{QME} 随偏置磁场 H_{bias} 的变化曲线以及其最大磁电电荷系数 $\alpha_{QME,max}$ 随温度的变化曲线. 可以看出, 通过焊接复合的层状磁电复合材料 Ni/PZT/Ni 和 Metal-glass/PZT/Metal-glass 的 α_{QME} 均随着温度的升高而增加. 这与已有的研究结果(即磁电耦合效应一般会随着温度的升高而减弱)^[15-20] 有

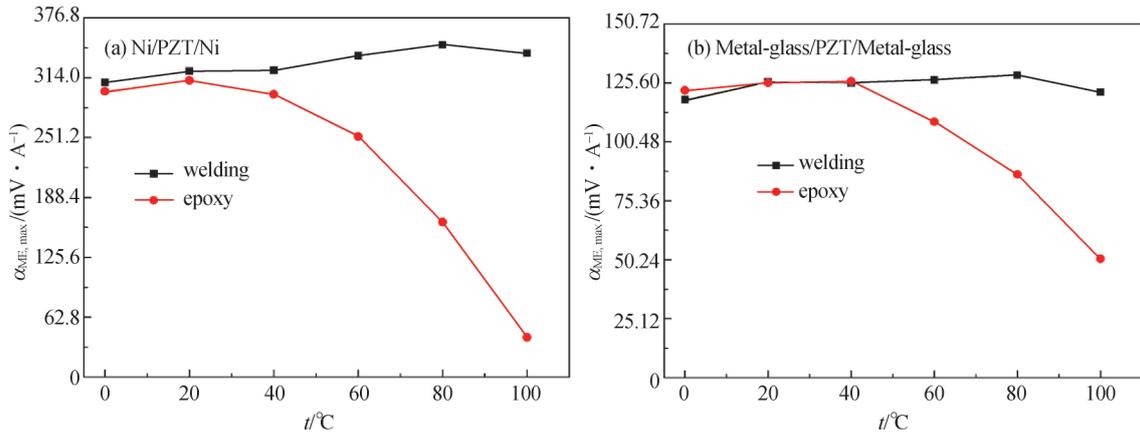


图 4 层状磁电复合材料的 $\alpha_{ME,max}$ 随温度的变化

Fig 4 Variation of $\alpha_{ME,max}$ with temperature of laminated magnetolectric composites

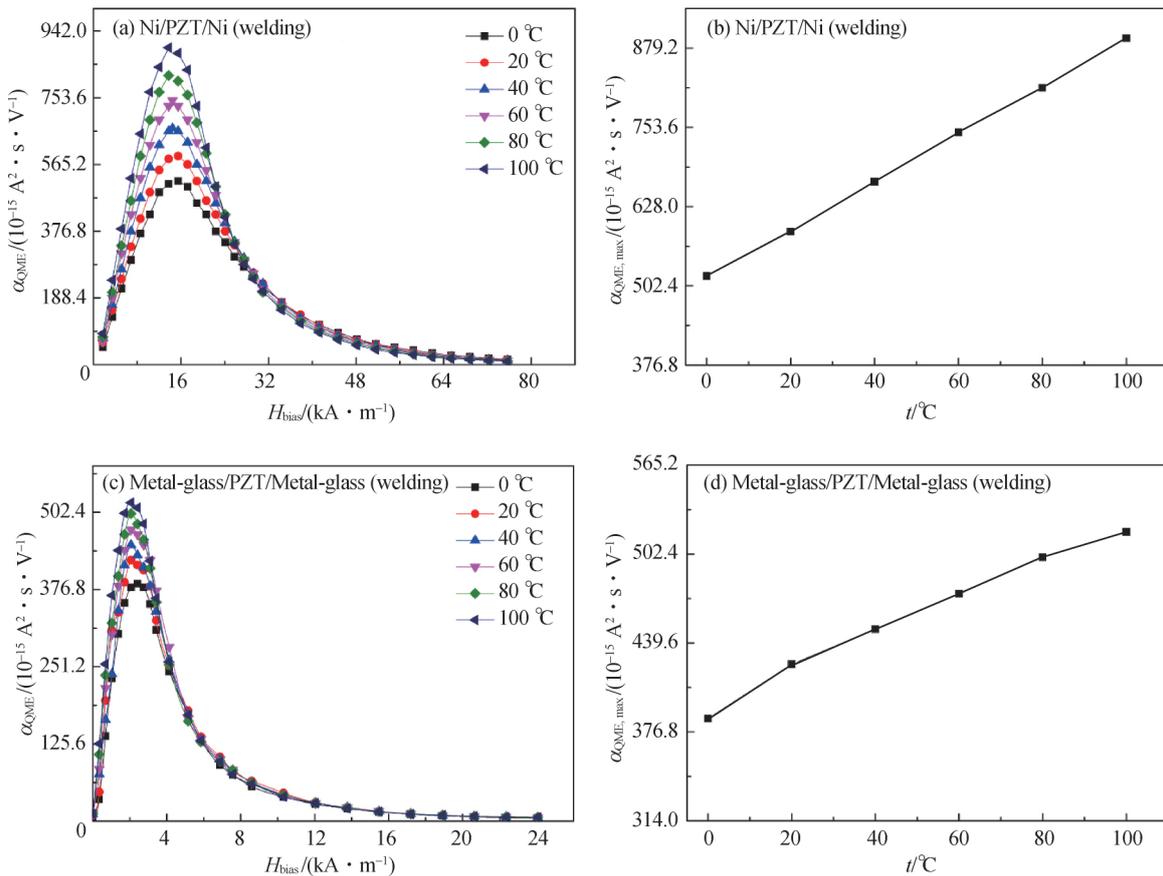


图 5 不同温度下焊接复合的层状磁电复合材料的 $\alpha_{QME} - H_{bias}$ 曲线(a)及其 $\alpha_{QME,max}$ 随温度的变化曲线(b)

Fig 5 The curves of $\alpha_{QME} - H_{bias}$ of welded laminated magnetolectric composites at different temperatures (a), and variation of $\alpha_{QME,max}$ with temperature (b)

很大不同. 在考察了不同温度下压电层 PZT 的电容后, 发现 PZT 的电容随着温度的升高而增加, 如图 6(a) 所示. 从图 3 和 4 可知 PZT 在不同温度下的磁电电压几乎保持恒定. 由于电荷是电压和电容的乘积, 所以随着 PZT 电容的增加, 磁电复合材料的电荷增加. 这

种磁电电荷系数随温度增加的异常现象可以为高温磁电器件的设计提供一种新的补偿方法.

比较图 5(b)和(d)可以看出, 同一温度下焊接复合的层状磁电复合材料 Ni/PZT/Ni 的 $\alpha_{QME,max}$ 大于 Metal-glass/PZT/Metal-glass, 这是由于电荷是电压和电容的

乘积,而 Ni/PZT/Ni 的磁电电压大于 Metal-glass/PZT/Metal-glass (图 3)。随着温度的升高, Ni/PZT/Ni 的 $\alpha_{\text{QME,max}}$ 增加速度大于 Metal-glass/PZT/Metal-glass 的增加速度。这与图 6(b)通过两种层状磁电复合材料的磁电电压与不同温度下压电相的电容计算得到的 $\alpha_{\text{QME,max}}$ 随温度的变化曲线相吻合。由于磁电电压和磁电电荷的测量方法不同,对应的电学边界条件分别为开路 and 短路边界条件,而锁相放大器具有一定的内阻,并不能完全等效于电学开路,所以通过磁电电压计算得到的 $\alpha_{\text{QME,max}}$ 比实验测得的 $\alpha_{\text{QME,max}}$ 小。

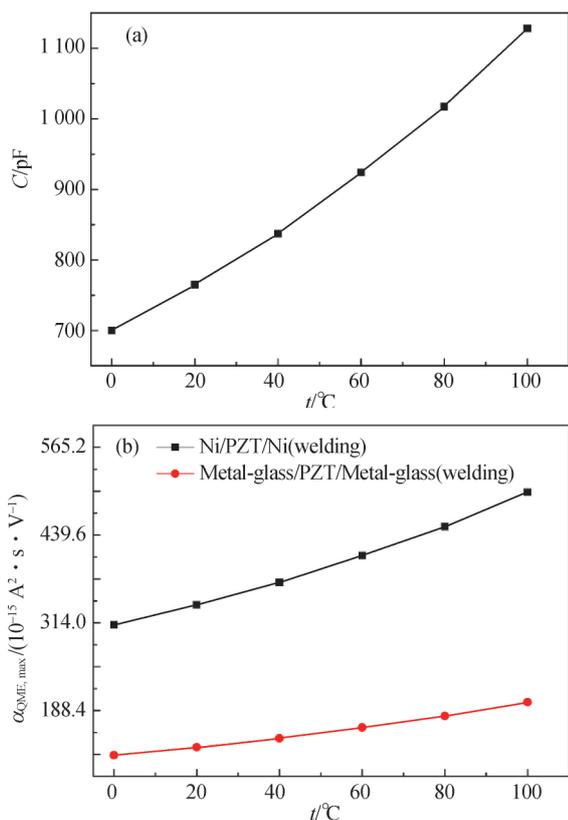


图 6 压电相 PZT 的电容(a)及 $\alpha_{\text{QME,max}}$ 的计算值(b)随温度的变化曲线

Fig. 6 Variation of capacitance of piezoelectric phase PZT (a) and the calculated $\alpha_{\text{QME,max}}$ (b) with temperature

3 结 论

通过对比焊接复合和环氧树脂黏接复合制备的层状磁电复合材料的磁电系数随温度的变化,发现焊接复合的层状磁电复合材料 Ni/PZT/Ni 和 Metal-glass/PZT/Metal-glass 在 0~100 °C 范围内磁电电压系数基本保持恒定,具有良好的温度稳定性。结果表明高温焊接有助于提高层状磁电复合材料的温度稳

定性,这可为高温磁电器件的设计提供有益的参考。同时,PZT 的电容随着温度的升高而增加,导致磁电电荷系数随着温度升高而增加,这种异常现象可为高温磁电器件的设计提供一种新的补偿方法。

参考文献:

- [1] RYU J, CARAZO A V, UCHINO K, et al. Magnetolectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites[J]. Jpn J Appl Phys, 2001, 40(8): 4948-4951.
- [2] 马静,施展,林元华,等. 准 2-2 型磁电多层复合材料的磁电性能[J]. 物理学报, 2009, 58(8): 5852-5856.
- [3] 杨虹,李正华,王杰敏. Terfenol-D/PMNT/Terfenol-D 层状磁电复合材料的磁电效应分析[J]. 重庆邮电大学学报(自然科学版), 2011, 23(2): 194-197.
- [4] 魏本杰,张光祖,韩伟. Terfenol-D 对层状材料 PVDF/Terfenol-D/PZT 的特性影响[J]. 压电与声光, 2014, 36(3): 373-379.
- [5] ZENG L, ZHOU M, BI K, et al. Giant magnetolectric effect in negative magnetostrictive/piezoelectric/positive magnetostrictive semiring structure[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(3): 034102.
- [6] MA J, JIAO J, FANG C, et al. Improvement of magnetolectric properties in metglas/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃/metglas laminates with screen-printed ID-electrodes by poling optimization[J]. J Alloy Compd, 2016, 656: 793-797.
- [7] NAN C W. Magnetolectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases[J]. Phys Rev B: Condens Matter, 1994, 50(9): 6082-6088.
- [8] SPALDIN N A, FIEBIG M. The renaissance of magneto-electric multiferroics[J]. Science, 2005, 309(5733): 391-392.
- [9] EERENSTEIN W, MATHUR N D, SCOTT J F, et al. Multiferroic and magnetolectric materials [J]. Nature, 2006, 442(7104): 759-765.
- [10] ZHANG H, LU C J, XU C B, et al. Improved magneto-electric effect in magnetostrictive/piezoelectric composite with flux concentration effect for sensitive magnetic sensor[J]. Aip Advances, 2015, 5(4): 047114.
- [11] NAN C W, BICHURIN M I, DONG S X, et al. Multiferroic magnetolectric composites: historical perspective, status, and future directions[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(3): 031101.
- [12] ORTEGA N, KUMAR A, SCOTT J F, et al. Multifunctional magnetolectric materials for device applications [J]. J Phys Condens Matter, 2015, 27(50): 504002.

- [13] 施展,王翠萍,刘兴军,等. 基于磁电复合材料的四态存储器[J]. 科学通报,2008,53(10):1177-1179.
- [14] 李淑英,王博文,周严,等. Terfenol-D/PZT/Terfenol-D 层状复合磁电传感器磁电效应[J]. 电工技术学报,2010,25(5):14-19.
- [15] FANG F, XU Y T, YANG W. Magnetolectric coupling of laminated composites under combined thermal and magnetic loadings[J]. Journal of Applied Physics,2012,111(2):023906.
- [16] ZHOU H M, CUI X L. A theoretical study of the nonlinear thermo-magnetolectric coupling effect in magnetolectric laminates[J]. Smart Mater Struct,2014,23(10):105014.
- [17] ZHOU H M, CUI X L. Static magnetolectric coupling of magnetolectric laminated composites under combined temperature and stress loadings[J]. Journal of Applied Physics,2014,115(8):083905.
- [18] XIAO Y, ZHOU H M, CUI X L. Nonlinear resonant magnetolectric coupling effect with thermal, stress and magnetic loadings in laminated composites[J]. Composite Structures,2015,128:35-41.
- [19] ZHOU H M, CUI X L. Numerical simulation of nonlinear thermo-magneto-lectric coupling effect in ME laminates [C] // Proceedings of the International Conference on Numerical Analysis and Applied Mathematics. [S. l.]: AIP Publishing LLC,2015:5786-5787.
- [20] YAO H, SHI Y, GAO Y W. A mechanical-thermomagneto model for self-biased magnetolectric effect in laminated composite[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials,2016,401:1046-1053.
- [21] SHI Z, TONG Y S, ZHENG Z B, et al. The influence of flexural deformation on the static magnetolectric coefficient of a bilayered magnetolectric composite[J]. Materials Research Letters,2013,1(1):45-50.

Preparation and Performance of Magnetolectric Composites with High Thermal Stability

SHI Zhan^{1*}, XU Mingyue¹, DING Qi¹, SUN Nannan¹, WANG Cuiping¹, LIU Xingjun^{1,2}

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Using lead zirconate titanate (PZT) as piezoelectric phase, and Ni and amorphous ferroalloy (Metal-glass) as magnetostrictive phase, two kinds of laminated magnetolectric composites, Ni/PZT/Ni and Metal-glass/PZT/Metal-glass, were prepared by welding method. The magnetolectric effects of all laminated magnetolectric composites were measured at temperature ranging from 0 °C to 100 °C. The results showed that both laminated magnetolectric composites bonded by welding exhibited very good thermal stability, and their magnetolectric voltage coefficient remains constant at 0-100 °C, which made them suitable for high temperature applications.

Key words: laminated magnetolectric composites; welding; magnetolectric effect; thermal stability