

Fe₈₀B₂₀ 和 Fe₈₂B_{18-x}Si_x 非晶态合金的研究*

郑裕芳 林德明 余正方 吴杰陶 卢敬业

(物理学系)

摘 要

本文应用四端电位法测量了Fe₈₂B_{18-x}Si_x (x = 2, 4, 6, 8, 10) 合金的电阻率随温度的变化, 确定由非晶态向晶态转变过程的转变温度, 研究该合金中Si含量对晶化的影响。应用Hesse方法研究了Fe₈₀B₂₀和Fe₈₂B_{18-x}Si_x非晶态合金的超精细场分布, 得出在各种不同B、Si浓度下平均超精细场的变化曲线。应用剥谱技术分析Fe₈₀B₂₀和Fe₈₂B_{18-x}Si_x合金完全晶化后的相结构。

FeBSi系列非晶态合金具有高磁饱和、高磁导率、高磁致伸缩、高电阻率、低铁损、高机电耦合系数等优良特性, 而且原材料较便宜, 是一种已开始实际应用并且有极大潜在优势的新型材料, 因之深受人们重视。但非晶材料处于热力学亚稳态, 随着温度升高、它将被激活、晶化, 其优良性能也随之丧失。所以了解非晶态合金的结构、晶化过程和在晶化过程中结构的变化, 具有十分重要的意义。文献^[1-3]分别报道了用穆斯堡尔谱学等方法研究了Fe₈₀B_{20-x}Si_x、Fe_{0.85-y}Si_yB_{0.15}、Fe₇₈B₁₂Si₁₀和Fe_{76.4}B_{14.2}Si_{10.4}非晶态合金的结果。本文主要是采用穆斯堡尔谱学方法研究另外一种FeBSi系列非晶态合金Fe₈₂B_{18-x}Si_x以及它们经高温退火后的晶化态。由于FeBSi系列非晶态合金是以Fe₈₀B₂₀非晶态合金材料为基础而发展起来的, 它基本上保持了Fe₈₀B₂₀非晶态合金的优良特性, 所以我们将Fe₈₀B₂₀与Fe₈₂B_{18-x}Si_x一起研究。文中还用四端电位法测量电阻率随温度变化, 以确定晶化开始、亚稳态Ⅰ、亚稳态Ⅱ和晶化结束后的各温度值, 由四端电位法得知的各温度区间, 提供选择具有代表性的温度点作该温度下的穆斯堡尔谱测量。文中还应用x光衍射分析经高温退火后样品的晶化相结构, 以和穆斯堡尔谱学方法分析结果相比较。

一、实 验

实验样品Fe₈₂B_{18-x}Si_x (x = 2, 4, 6, 8, 10) 是由北京冶金研究所用双辊急冷法制备的, Fe₈₀B₂₀是由上海钢研所提供的, 都是非晶态带材, 带厚为30μm—35μm, 带宽2—3mm。用稀盐酸和无水乙醇进行除锈和洗涤干净后供测量用。六种成分经x光衍射分析均为非

本文1984年2月收到

* 上海钢研所金慧娟在拟合解析非晶态合金谱的程序方面给予了协助

晶态的漫散晕, 将它们分别制成不同的试样进行下述实验:

1. 将经除锈和洗涤干净的带材剪成长约3 cm, 宽约1 mm的样品, 用直流四端电位法, 以银丝($\phi 0.25\text{mm}$)作引线, 用螺丝压紧。将装好的试样放入石英管, 再将石英管装入管状炉, 并通入氩气以防氧化。以6.5k/min恒速升温, 测量其电阻率随温度变化, 采用平衡记录仪自动记录。

2. 将干净的非晶态带材截成16mm长, 用透明胶带把它们并排制成16mm $\times$ 16mm的样品, 在等加速穆斯堡尔谱仪上测谱。探测器为带有 $\phi 40 \times 0.5\text{mm}$ NaI(Tl)晶体的闪烁计数器, 放射源为约10mCi的 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$ 。

把不同B、Si浓度的非晶态样品, 在氩气保护气氛下, 加热至1173k, 然后随炉冷却, 此时合金已完全晶化, 按上述方法制成16mm $\times$ 16mm的样品, 仍用等加速穆斯堡尔谱仪测谱。

3. 用x光衍射分析经1173k退火样品的晶化相结构。

二、实验结果和讨论

1. 电阻率测量

应用直流四端电位法, 在一定升温速率下, 测定 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18-x}\text{Si}_x$ ($x=2, 4, 6, 8, 10$) 之电阻率随温度变化曲线, 得出开始晶化温度 T_c 、第一晶化峰温度 T_{p1} 、第二晶化峰温度 T_{p2} 。图1表示当升温速率为6.5k/min时, 不同Si含量合金电阻率相对变化与温度关系。

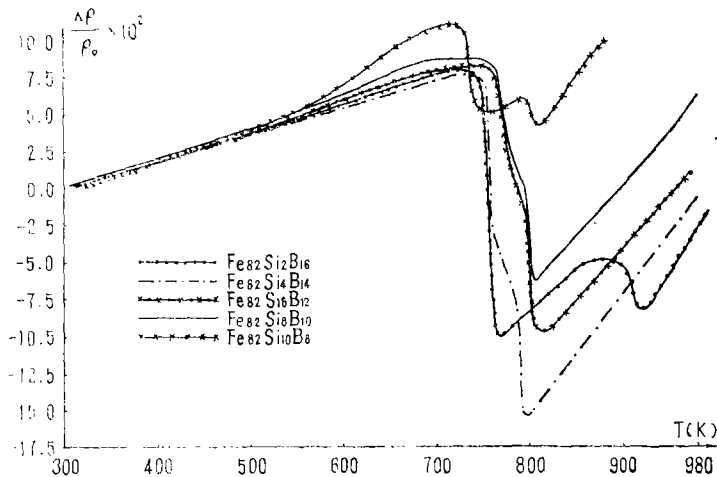


图1 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18-x}\text{Si}_x$ 电阻率随温度变化, 升温速率为6.5k/min

从图1可见, 不同Si含量合金, 电阻率随温度变化关系相似, 升温起始段, 电阻率随温度增高而增大, 当温度为 T_c 达最大值, 随后, 电阻率随温度变化呈现两次急剧下降, 说明样品已发生了晶化转变。相应于 $\frac{1}{\rho_0} \frac{\Delta \rho}{\Delta T} \sim T$ 关系曲线出现二个明显的负峰

(图2)。对应于负峰的温度为 T_{p1} 和 T_{p2} ，它们分别表征样品发生了亚稳态 I 和亚稳态 II 转变。晶化过程完成后 $\frac{1}{\rho_0} \frac{\Delta\rho}{\Delta T} > 0$ ，且明显大于非晶态的 $\frac{1}{\rho_0} \frac{\Delta\rho}{\Delta T}$ 值。

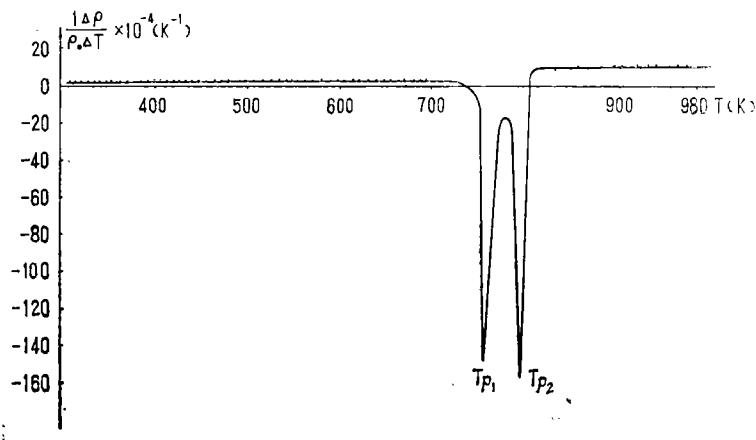


图2 在升温速率为 6.5k/min 时, Fe₈₂B₁₄Si₄ 之 $\frac{1}{\rho_0} \frac{\Delta\rho}{\Delta T}$ 与温度关系。

图3表示开始晶化温度 T_c 、第一晶化峰温度 T_{p1} 、第二晶化峰温度 T_{p2} 与Si含量之关系曲线。从图3可见,Si之含量不同时, T_c 、 T_{p1} 和 T_{p2} 有所不同。可以注意到, Fe₈₂B₁₂Si₆的 T_c 为最大, 这表明它的热稳定性最好。

2. 非晶态合金的穆斯堡尔谱

从图1、图2所示的电阻率测量结果可知, 非晶态合金从室温至开始晶化温度 T_c 之间的一个相当广温度范围内, 其电阻率没有突变。因此研究它们在室温时的穆斯堡尔谱, 得出的结构信息, 可以代表从室温至 T_c 区域内非晶态合金的性质。

图4表示Fe₈₀B₂₀和Fe₈₂B₁₆Si₂非晶态合金在室温时的穆斯堡尔谱。整个 Fe₈₂B_{18-x}Si_x ($x=2, 4, 6, 8, 10$) 非晶态合金都是具有展宽的六线谱, 它们之间的主要区别在于超精细场和同质异能移有所不同。

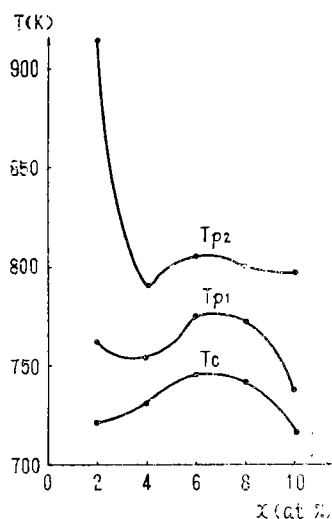


图3 开始晶化温度 T_c , 第一晶化峰温度 T_{p1} , 第二晶化峰温度 T_{p2} 与Si含量之关系曲线。

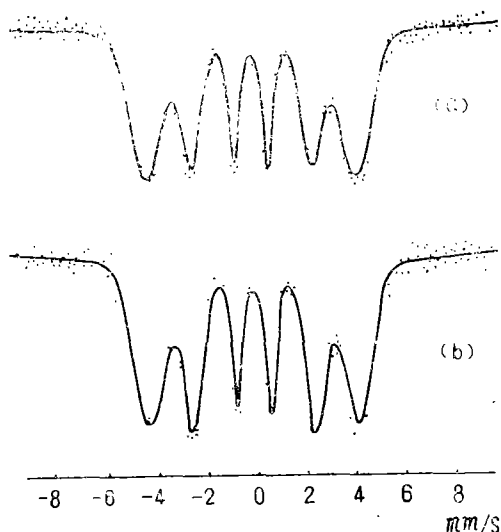


图4 (a) $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 在室温时的穆斯堡尔谱
(b) $\text{Fe}_{82}\text{B}_{16}\text{Si}_2$ 在室温时的穆斯堡尔谱

的超精细场 $H_h = h \cdot \Delta H$, 于是可将穆斯堡尔透射谱近似地写成

$$S(v) = \sum_{h=0}^N P(H_h) \cdot L_0(H_h, v) \quad (2)$$

考虑到实验中各种因素产生的统计起伏, 引进误差项 $\varepsilon(v)$, 则式(2)变为

$$S(v) + \varepsilon(v) = \sum_{h=0}^N P(H_h) \cdot L_0(H_h, v) \quad (3)$$

再考虑到方程式(3)解的光滑性, 引进了光滑因子 γ , 因之可以得到 $P(H)$ 的矩阵型式的解:

$$P_h = [(L_h, v)^T (L_h, v) + \gamma D]^{-1} (L_h, v)^T S_v \quad (4)$$

式中,

$$D = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -2 & 5 & -4 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & \cdots \\ 0 & 0 & & & & & \cdots \\ \vdots & & & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (5)$$

在计算中, 使用了拟合质量因子 χ 来衡量计算谱 $S_m(v_i)$ 和由 N 个实验点构成的实测谱 $S(v_i)$ 之间的拟合优劣情况,

$$\chi = \frac{\sum_{i=1}^N [S(v_i) - S_m(v_i)]^2}{\sum_{i=1}^N S_m(v_i)} \quad (6)$$

关于非晶态合金的非对称六线谱, 不同研究者采用了不同的拟合方法。我们参照Hesse和Rubartsch的方法(简称Hesse方法)^[4], 将实验测得的穆斯堡尔谱以下式来表示:

$$S_m(v) = \int_0^\infty p(H) L_0(H, v) dH \quad (1)$$

式中, v 是放射源和吸收体间的相对速度, $P(H)$ 是超精细场分布函数, $L_0(H, v)$ 是各单值超精细场所对应的洛伦兹型六线谱。

将超精细场的范围分成 N 个相等间隔 ΔH , 设最大超精细场 $H_{max} = N \cdot \Delta H$, 第 h 等份对应的

当 $\chi = 1$ 时, 拟合的偏差在测量的统计误差以内, 就获得最好的拟合效果。

图 5 表示超精细场 H_i 之分布曲线。(a)是Fe₈₀B₂₀非晶态合金在室温时之超精细场分布曲线; (b)是Fe₈₂B₁₆Si₂非晶态合金之超精细场分布曲线。

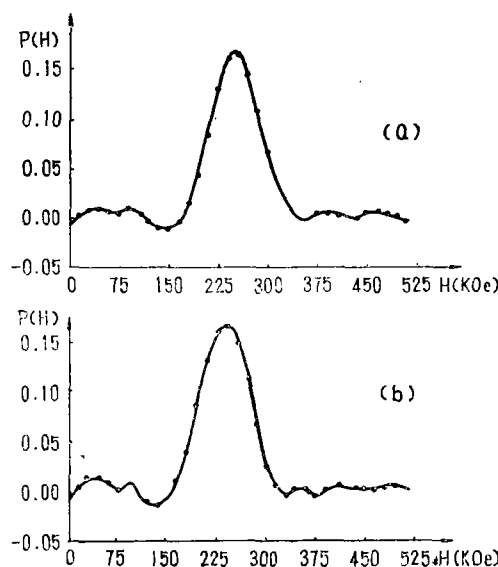


图 5 (a)Fe₈₀B₂₀在室温时超精细场分布
(b)Fe₈₂B₁₆Si₂在室温时之超精细场分布

表 1 列出Fe₈₀B₂₀和Fe₈₂B_{18-x}Si_x ($x = 2, 4, 6, 8, 10$)之平均超精细场实验值 $\bar{H}_i$ 。

表 1 Fe₈₀B₂₀和Fe₈₂B_{18-x}Si_x之平均超精细场 $\bar{H}_i$ 实验值

	Fe ₈₀ B ₂₀	Fe ₈₂ B _{18-x} Si _x				
		x = 2	4	6	8	10
$\bar{H}_i$ (KOe)	254.9	252.8	251.0	254.8	257.2	257.2

图 6 是Fe₈₂B_{18-x}Si_x ($x = 2, 4, 6, 8, 10$) 的平均超精细场 $\bar{H}_i$ 与Si含量 x 之关系曲线。可见, 在 $x = 2$ 至10范围内, $\bar{H}_i$ 值随着Si的含量增多而略有增大。这是因为Si原子数目增加时, 体积较大的Si原子取代处于间隙位置的B₂原子, 从而使形变和 $\bar{H}_i$ 都有所增加。

Fe₈₀B₂₀的平均超精细场 $\bar{H}_i$ 实验值为254.9KOe, 与Chien^[6]所得的结果(254.4 KOe)很接近。

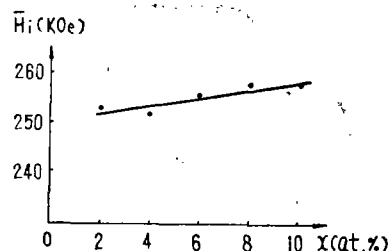


图 6 Fe₈₂B_{18-x}Si_x的 $\bar{H}_i$ 值与Si含量 x 之关系

3. 晶化状态

从图1、图2所示的电阻率测量结果,可知合金在温度高于第二晶化峰温度 T_{p2} 后,变成完全晶化状态,其电阻率不发生跃变,所以应用穆斯堡尔谱研究经1173K退火后的合金(其实只需大于 T_{p2} 温度即可)具有一定的代表性。

经晶化之后, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 在298K时的穆斯堡尔谱见图7。应用剥谱方法^[9], 经过计算机拟合解析之后, 可知它是由 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2B 两种成分所组成。

实验所得的 $\alpha\text{-Fe}$ 成分, 其 $H_i = 332\text{KOe}$; 而 Fe_2B 成分之 $H_i = 237\text{KOe}$ 。这与文献^{[5] [7] [8]}的结果相近。

x光衍射分析结果也证实 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的晶化谱由 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2B 组成。

图8是 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{16}\text{Si}_2$ 完全晶化后之穆斯堡尔谱, 它包括一组 Fe_2B 六线谱和由两组六线谱组成的 $\text{Fe}_{96.2}\text{Si}_{3.8}$ 谱。

图9是 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{14}\text{Si}_4$ 完全晶化后之穆斯堡尔谱, 它包括一组 Fe_2B 六线谱和由三组六线谱组成的 $\text{Fe}_{93.1}\text{Si}_{6.9}$ 谱。

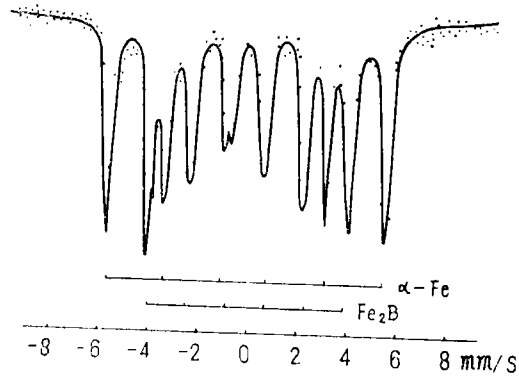


图7 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 完全晶化后之穆斯堡尔谱

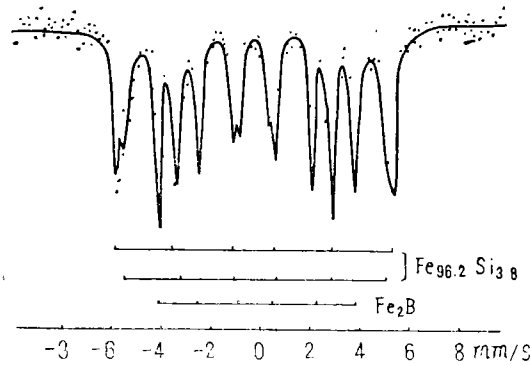


图8 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{16}\text{Si}_2$ 完全晶化后的穆斯堡尔谱

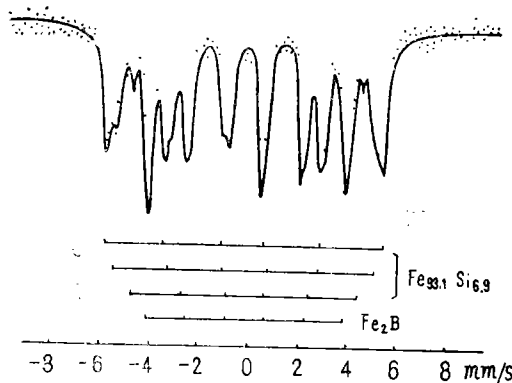


图9 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{14}\text{Si}_4$ 完全晶化后之穆斯堡尔谱

对Fe₈₂B_{18-x}Si_x($x = 2, 4, 6, 8, 10$)晶化后的穆斯堡尔谱,进行计算机拟合解析之后,可得如下结果:

Fe ₈₂ B _{18-x} Si _x	晶 化 态
$x = 2$	Fe _{86.2} Si _{3.8} + Fe ₂ B
$x = 4$	Fe _{83.1} Si _{6.9} + Fe ₂ B
$x = 6$	Fe _{80.6} Si _{9.4} + Fe ₂ B
$x = 8$	Fe _{88.6} Si _{11.4} + Fe ₂ B
$x = 10$	Fe _{86.8} Si _{13.2} + Fe ₂ B

x光衍射分析中都证明上述晶化后产物都有Fe₂B存在,这与穆斯堡尔谱分析是一致的。

Stearns^[9]认为,对于晶化态bcc FeSi,当Si含量少于10%时,Si原子的分布是无规的;当Si>10%,有部分转变为DO₃结构;当Si含量达25%时,为DO₃结构。在我们所研究的样品中,当 $x = 2, 4, 6$ 时,未见到明显的DO₃结构。然而在 $x = 8, 10$ 情况下,穆斯堡尔谱中含有少量的Fe₃Si,其超精细场之数值是:对D位置, $H_i = 310\text{KOe}$;对A位置, $H_i = 200\text{KOe}$ 。这与文献[10][11]的结果相近,也表明Stearns的见解是正确的。

参 考 文 献

- [1] U.Gonser, M.Ghafari, et al., *Proc. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981)*, P.639.
- [2] S.A1 Bijat, et al., *Proc. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981)*, P.687.
- [3] P.J.Schurer and A.H.Morrish, *J.Physique Colloque*, 41 (1980), C1-249.
- [4] J.Hesse and A. Rubartsch, *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, 7(1974), 526.
- [5] C.L.Chien, *Phys. Rev.*, B 18 (1978), 1003.
- [6] 郑裕芳、余正方、卢敬业, *核技术*, 4 (1983), 19.
- [7] K.A.Murphy and N. Hershkowitz, *Phys. Rev.*, B7(1973), 23.
- [8] I. D. Weisman, L. J. Swartzendruber and L.H.Bennett, *Phys. Rev.*, 177(1969), 465.
- [9] M.B.Stearns, *Phys. Rev.*, 129 (1963), 1136.
- [10] M. B. Stearns, *Phys. Rev.*, 168 (1968), 588.
- [11] C.E.Johnson, M.S.Ridout and T.E.Cranshaw, *Proc. Phys. Soc. London*, 81(1963), 1079.

Studies of $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ and $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18-x}\text{Si}_x$ Amorphous Alloys

Zheng Yufang Lin Deming Yu Zhengfang

Wu Jietao Lu Jingye

Abstract

We have measured the resistivities of $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18-x}\text{Si}_x$ ($x=2,4,6,8,10$) alloys versus the temperatures by four-terminal potential method to determine the transition temperatures from amorphous state to crystalline state. We have studied the dependence of the crystallization temperature on the Si content, and investigated the hyperfine field distributions of $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ and $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18-x}\text{Si}_x$ amorphous alloys at room temperature by Hesse method. The relations between the mean hyperfine fields and the B, Si concentrations in amorphous $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18-x}\text{Si}_x$ were shown. After full crystallization the phase structures in $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ and $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18-x}\text{Si}_x$ alloys were analysed by the spectrum stripping technique.