

⑦ 123-125

非晶态合金磁性能与结构参数的定量关系*

王学业 宋煌

(湘潭大学化学化工学院, 湘潭 411105)

邱冠周 王淀佐

(中南工业大学矿物工程系, 长沙 410083)

摘要 用结构参数-模式识别/人工神经网络(ANN)方法对非晶态合金系的磁性(包括饱和磁致伸缩系数、饱和磁感应强度、矫顽力)与组成、结构之间的关系进行了定性分析和定量计算。采用的结构参数有平均价电子数、混合熵、原子半径比、电荷性差、功函数差和电子密度差等。结果表明,定性分析结果与实验结论一致,定量计算结果与实验测定值符合较好。

关键词 非晶态合金系, 磁性, 结构参数

磁性性能

中图分类号 TG139.8, O723.6

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)02-0123-03

QUANTITATIVE RELATIONSHIP BETWEEN MAGNETIC PROPERTY AND STRUCTURAL PARAMETER FOR AMORPHOUS ALLOYS

TG139.8

WANG Xueye, SONG Huang

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105

QIU Guanzhou, WANG Dianzuo

Department of Mineral Engineering, Central South University of Technology, Changsha 410083

Correspondent: WANG Xueye, associate professor, Tel: (0732) 8292206, E-mail: wxueye@xtu.edu.cn

Manuscript received 1999-07-09, in revised form 1999-11-24

ABSTRACT The magnetic properties of thirty amorphous alloys have been qualitatively analyzed by means of partial least squares (PLS) method with structural parameters as features, and quantitatively calculated using artificial neural network (ANN) with the same parameters as inputs. The structural parameters involve electron concentration, ratio of radii, difference of electron density, difference of work function and mixed entropy. The qualitatively or quantitatively calculated results are in agreement with experimental ones basically.

KEY WORDS amorphous alloy, magnetic property, structural parameter

对于作为功能材料的合金系,其电子结构与宏观性能,包括电学、磁学、光学性能关系的研究已取得令人瞩目的成就^[1-4]。文献[5]报道了用化学键参数方法研究液态急冷法形成非晶态合金的影响因素,并找到非晶态合金形成的键参数判据。化学键等结构参数有助于讨论非晶态合金的形成。本文用结构参数结合模式识别或人工神经网络(ANN)法^[6]对非晶态合金的磁性能进行定性分析和定量计算。

1 磁性能与结构参数的定性关系

由于非晶态合金中原子无序排列且各向异性,早期曾被认为不会具有强磁性,实际上富Fe的非晶态合金具有良好的铁磁性。表征物质磁性的参量有饱和磁致伸缩系数 λ_s 、饱和磁感应强度 B_s 、矫顽力 H_c 等等。表1列出了30种非

晶态合金系的3种磁学性能^[7]。为了改善合金的软磁性能,往往加入多种金属或类金属元素。因此,在分析磁性变化的讨论中,将合金组元区分为两类,第1类为Fe、Co、Ni磁性元素,是合金的主要成分,第2类是添加元素,如B、C、P、Si、Al、Mn、Zr、V、W、Cr、Mo等。第1类元素组成的组元称为组元I,第2类元素组成的组元称为组元II。各组元的物理化学参数用构成一个组元所有元素的加权平均值进行计算。

非晶态合金磁性的变化主要取决于电子环境的变化,如电子浓度、电荷迁移和原子间相互作用等。因此,可用下列参数来表征非晶态合金系的磁性能:电子浓度 \bar{z} ,各组元的价电子数加权平均;原子半径比 R_1/R_2 (两类元素的原子半径分别加权平均得到原子半径比);功函数差 $\Delta\varphi=\varphi_1-\varphi_2$;电子密度差 $\Delta n_{WS}^{1/3}=n_{WS,1}^{1/3}-n_{WS,2}^{1/3}$;混合熵 $S_{mix}=-\sum x_i \cdot \lg x_i$, x_i 为该元素在合金中的摩尔分数,求和表征了取代、添加不同元素所产生的混乱程度。功函数 φ 和电子密度 $n_{WS}^{1/3}$

* 收到初稿日期: 1999-07-09, 收到修改稿日期: 1999-11-24

作者简介: 王学业,男,1963年生,副教授,博士

为 Miedema 参数^[4]。各个样本(组成为原子分数)的上述结构参数(或特征变量)列于表1中。

将 $\lambda_S=0$ 的合金系作为第1类, $0 < \lambda_S < 25$ 为第2类, $\lambda_S \geq 25$ 为第3类, 用偏最小二乘方法(PLS)进行计算, 以第一得分矢 $X = -0.77x_1 - 0.11x_2 + 0.54x_3 - 0.31x_4 - 0.09x_5$ 对第二得分矢 $Y = -0.20x_1 - 0.89x_2 + 0.37x_3 + 0.24x_4 - 0.33x_5$ 作图, 结果如图1所示。可见具有不同饱和磁致伸缩系数大小的各类样本基本上分布在不同的区域, 仅有应属于第3类的 No.7 样本 ($Fe_{63}Co_{18}Ni_9Zr_{10}$) 位于第2类样本的区域中。计算表明 $\lambda_S = -40.30 - 4.65\bar{Z} + 2.79S_{mix} + 74.40(R_1/R_2) + 0.54\Delta\varphi - 88.92\Delta n_{WS}^{1/3}$, $r = 0.86$, $F = 13$ 。其中 r 为相关系数, F 为置信度。因此当电子浓度减小、原子半径比、功函数差、电子密度差和混合熵增大时将不利于非

晶态合金系 λ_S 的降低, 以 $H_C < 2.57$ A/m 作为第1类样本, $H_C \geq 2.57$ A/m 为第2类样本, 用 PLS 方法计算, 以第一得分矢 $X = -0.89x_1 - 0.17x_2 + 0.35x_3 - 0.05x_4 + 0.24x_5$ 对第二得分矢 $Y = -0.65x_1 + 0.14x_2 - 0.14x_3 + 0.57x_4 + 0.82x_5$ 作图, 结果如图2所示。两类样本基本处在不同区域, 仅有属于第1类的 No.29 样本 ($Fe_{40}Ni_{40}P_{12}B_8$) 位于第2类样本的区域中。电子浓度减小、原子半径比、功函数差、电子密度差和混合熵增大将有利于非晶态合金矫顽力的增大。

将 $B_S < 1.3$ T 作为第1类样本, $B_S \geq 1.3$ T 为第2类, 用 PLS 方法计算, 以第一得分矢 $X = -0.85x_1 - 0.28x_2 + 0.40x_3 - 0.15x_4 + 0.14x_5$ 对第二得分矢 $Y = -0.66x_1 - 0.10x_2 - 0.11x_3 + 0.46x_4 + 0.82x_5$ 作图, 结果如图3所示。除了应属于第1类的 No.1 样本 ($Fe_{81}Co_9Zr_{10}$)

表1 非晶态合金系的特征变量和磁性能的计算结果

Table 1 Structural parameters and calculated results of magnetic properties for amorphous alloys

Alloy No.	Constituent	$x_1 = \bar{Z}$	$x_2 = S_{mix}$	$x_3 = R_1/R_2$	$x_4 = \Delta\varphi$	$x_5 = \Delta n_{WS}^{1/3}$	$\lambda_S, 10^{-6}$		B_S, T		$H_C, A m^{-1}$
							Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	
1	Fe ₈₁ Co ₉ Zr ₁₀	7.69	0.27	0.79	1.50	0.36	11	11	1.20	1.38	1.59
2	Fe ₇₂ Co ₁₈ Zr ₁₀	7.78	0.34	0.79	1.51	0.36	9	15	1.60	1.39	3.18
3	Fe ₆₈ Co ₁₇ Cr ₅ Zr ₁₀	7.67	0.41	0.84	1.11	0.25	13	11*	1.25	1.11*	2.39
4	Fe ₆₈ Co ₁₇ V ₅ Zr ₁₀	7.62	0.41	0.83	1.25	0.28	15	13	1.25	1.23	3.98
5	Fe ₆₆ Co ₁₇ Mn ₅ Zr ₁₀	7.72	0.41	0.84	1.18	0.29	8	13*	1.20	1.27*	1.59
6	Fe ₆₄ Co ₁₇ Al ₅ Zr ₁₀	7.52	0.41	0.82	1.26	0.36	9	11	1.41	1.40	2.00
7	Fe ₆₃ Co ₁₈ Ni ₉ Zr ₁₀	7.96	0.45	0.79	1.54	0.36	29	18*	1.46	1.42	5.57
8	Fe ₇₂ Co ₉ Ni ₉ Zr ₁₀	7.87	0.39	0.79	1.52	0.36	24	17	1.36	1.40	3.58
9	Fe _{67.5} Co ₁₈ Ni _{4.5} Zr ₁₀	7.87	0.41	0.79	1.53	0.36	15	17	1.41	1.41	3.98
10	Co ₇₇ Cr ₁₁ 7Zr _{11.3}	8.08	0.30	0.87	1.04	0.18	0	0	0.54	0.71	0.56
11	Co ₇₉ Cr ₁₀ 6Zr _{10.4}	8.16	0.29	0.87	1.04	0.18	0	0	0.67	0.71	0.76
12	Co ₈₁ 5Mo ₉ 5Zr ₉	8.27	0.26	0.84	1.03	0.16	0	3*	0.73	0.68*	0.24
13	Co _{82.5} Mo ₉ 3Zr _{8.2}	8.31	0.25	0.84	1.03	0.16	0	0	0.85	0.69	1.56
14	Co _{83.5} W ₆ Zr _{10.5}	8.30	0.24	0.82	1.16	0.19	0	0*	0.72	0.81*	0.76
15	Co _{80.4} V _{9.8} Zr _{9.8}	8.12	0.27	0.85	1.25	0.23	0	1	0.77	0.80	0.56
16	Fe ₈₀ B ₂₀	7.00	0.22	1.38	-0.37	0.02	30	29	1.61	1.67	3.18
17	Fe ₈₁ B ₁₃ 5Si ₃ 5C ₂	7.11	0.28	1.29	-0.36	0.06	30	28*	1.61	1.53*	3.18
18	Fe ₇₈ B ₁₃ Si ₉	6.99	0.29	1.16	-0.12	0.12	27	29	1.56	1.41	2.39
19	Fe ₇₉ B ₁₆ Si ₅	7.00	0.27	1.24	-0.23	0.08	27	29	1.58	1.63	7.96
20	Fe ₆₇ Co ₁₈ B ₁₄ Si ₁	7.44	0.39	1.34	-0.29	0.03	35	33	1.80	1.60	3.98
21	Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	7.00	0.29	1.14	-0.10	0.13	30	29*	1.56	1.56*	4.78
22	Fe ₈₂ Si ₆ B ₁₀	7.18	0.26	1.14	-0.10	0.13	30	29*	1.60	1.35*	2.39
23	Fe ₇₈ (SiB) ₂₀	7.10	0.28	1.12	-0.07	0.15	/	/	1.62	1.57	2.24
24	Fe ₇₉ B ₁₅ 5Si ₃ 5C ₂	7.01	0.27	1.30	-0.36	0.06	/	/	1.61	1.66	2.39
25	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	8.08	0.51	1.06	-0.41	0.08	11	10	0.78	0.76	0.48
26	Fe ₄₀ Ni ₃₈ Mo ₄ B ₁₈	7.78	0.51	1.25	-0.12	0.00	9	10*	0.88	0.97*	0.56
27	Fe ₂₉ Ni ₄₉ P ₁₄ B ₆ Si ₂	8.18	0.53	1.04	-0.30	0.01	5	5	0.49	0.61	1.20
28	Fe ₄₀ Ni ₄₀ (MoSiB) ₂₀	8.07	0.55	1.03	0.18	0.01	8	7	0.80	0.60	1.03
29	Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₂ B ₈	8.04	0.51	1.09	-0.39	0.07	10	10*	0.80	0.79*	1.60
30	Fe ₄₇ Ni ₂₇ V ₂ Si ₈ B ₁₄	7.28	0.54	1.15	0.02	0.11	11	9	1.20	1.29	2.00

* The predicted values for the unknown systems.

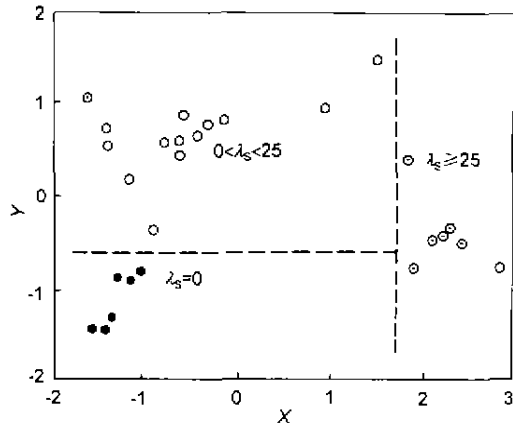


图1 非晶态合金系 λ_S 在得分矢上的分布 (PLS)
Fig.1 Distribution of λ_S for amorphous alloys (PLS)

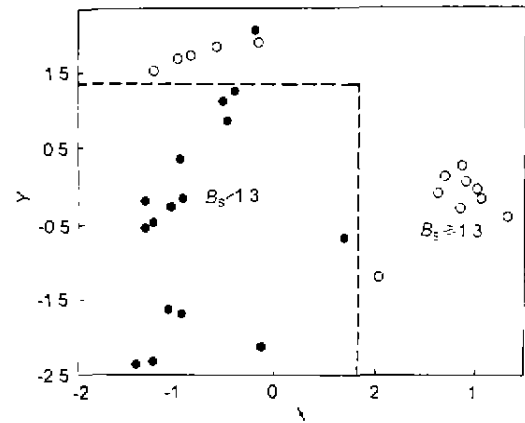


图3 非晶态合金系 B_S 在得分矢上的分布 (PLS)
Fig.3 Distribution of B_S for amorphous alloys

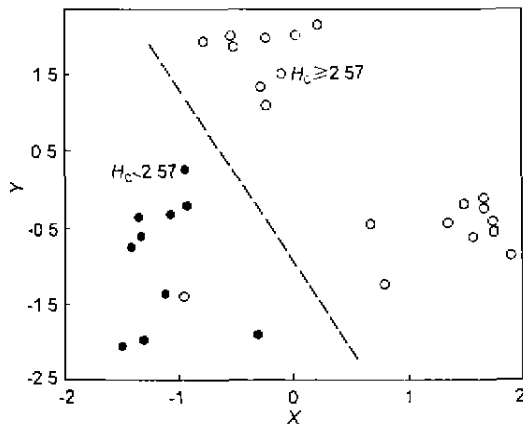


图2 非晶态合金系 H_C 在得分矢上的分布 (PLS)
Fig.2 Distribution of H_C for amorphous alloys

位于第 2 类样本的区域外, 其他样本的分布有明显的分界线. 计算表明, $B_S = 0.96 - 0.32\bar{Z} - 0.10S_{\max} + 2.09(R_1/R_2) + 0.02\Delta\varphi + 3.45\Delta n_{WS}^{1/3}$, $r = 0.93$, $F = 30$. 即电子浓度、混合熵减小, 或原子半径比和电子密度差增大将有利于非晶态合金系饱和磁感应强度的增大.

2 磁性能的定量计算

用上述 5 个特征变量作为 ANN 的输入, 中间层取 4 个节点, 对非晶态合金系的磁性能 λ_S , B_S 分别进行计算, 结果列于表 1. 在 λ_S 的计算中, No.7 样本没有纳入训练集, 它的预报值是用其他 27 个已知样本学习后预报所得.

矫顽力 H_C 为体系的结构敏感磁性, 随热处理方法的不同而明显变化. 文献中没有报道各个体系的热处理工艺参数, 仅用组成结构等参数进行计算时, 网络不收敛. 另外, 在非晶态合金中加入电负性或功函数较大的类金属时, 功函数差增大, 共价作用增强, 虽对降低材料的饱和磁致伸缩系数不利, 但是类金属的加入有利于非晶态合金的形成和提高稳定性, 二者需权衡考虑.

3 结论

用电子浓度、原子半径比、功函数差、电子密度差和混合熵等结构参数结合偏最小二乘法可以定性分析非晶态合金系的饱和磁致伸缩系数、饱和磁感应强度和矫顽力等磁性能, 体系的电子浓度减小、原子半径比、功函数差、电子密度差和混合熵增大有利于提高非晶态合金系的饱和磁感应强度和矫顽力, 但不利于非晶态合金系饱和磁致伸缩系数的降低; 用相同的结构参数结合 3 层 ANN 法可对非晶态合金某些磁性能进行定量计算, 结果与实测基本一致.

参考文献

- 1] Yang YC, Pan Q. *Sci China*, 1992, B28(10): 1009 (杨应昌, 潘琪. 中国科学, 1992; B28(10): 1009)
- 2] Liu H L, Chen N Y. *J Alloys Comp*, 1996, 236-30
- 3] Shi S H, Wang X W, Chen J C. *J Beijing Univ Aeronaut Astronaut*, 1992, (4): 15 (石双合, 王孝威, 陈金昌. 北京航空航天大学学报, 1992; (4): 15)
- 4] Li H, Jiang S T, Mei L M, Gao R W. *Chin Sci Bull*, 1994; 39(9): 790 (李华, 姜寿亭, 梅良模, 高宏伟. 科学通报, 1994; 39(9): 790)
- 5] Chen N Y, Xu Z H, Liu H L, Xu H. *Computation Chemistry and its Application*, Shanghai, Shanghai Science and Technology Press, 1987: 37 (陈念贻, 许志宏, 刘洪霖, 徐隼. 计算化学及其应用. 上海, 上海科学技术出版社, 1987: 37)
- 6] Wang X Y, Qiu G Z, Wang D Z, Chen N Y. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1998; 8(1): 142
- 7] Wang Y H, Yang Y S. *Amorphous Metallic Alloys*, Beijing Metallurgical Industry Press, 1989: 202 (王一禾, 杨膺善. 非晶态合金. 北京, 冶金工业出版社, 1989: 202)
- 8] Chen N Y, Li C H, Yao S W, Wang X Y. *J Alloys Comp*, 1996; 234: 125